ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

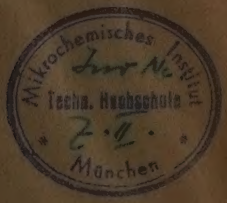
HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

125. BAND

FÜNFTES UND SECHSTES HEFT

MIT 3 ABBILDUNGEN IM TEXT



MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1943

Z. anal. Chem.

Band 125

Inhaltsverzeichnis

Heft 5 u. 6

Originalabhandlungen

Seite

Specht, Fr. und **Hornig, A.,** Die Bestimmung des Fluors im Aluminiumfluorid als PbClF durch Fällung mit Bleiacetatlösung 161

Döring, Th., Über ein praktisch brauchbares Schnellverfahren zur Bestimmung des Siliciums in mittel- und hochprozentigem Ferrosilicium 168

Goehring, Margot und **Darge, Ilse,** Ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfat bei Anwesenheit einiger störender Kationen 180

Schneider, Hans, Nachweis von wenig Nickel neben viel Kobalt 185

Halla, F. und **Castelliz, K.,** Antimonbestimmung 186

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Viscositätsmessung (W. Philippoff. E. L. Baldeschwieler und L. Z. Wilcox. F. Höppler) 186

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Edelmetalle (J. Seath und F. E. Beamish. H. R. Curtman und Wm. Primak. L. J. Curtman und B. R. Harris) 188

Elektrische Bestimmung von Magnesium in Dolomiten (R. Fouquet und L. Capdecomme) 192

Cerimetrische Bestimmung kleiner Mengen Arsen (I. M. Kolthoff und E. Amdur) 193

Silicomolybdatmethode zur Bestimmung von Kieselsäure (H. W. Knudson, C. Juday und V. W. Meloche) 194

Trennung und Nachweis von Osmium und Ruthenium (A. A. Benedetti-Pichler und J. R. Rachele) 195

Mikrochemischer Bleinachweis (C. Mahr) 197

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Bestimmung einzelner Elemente und Gruppen (H. ter Meulen und H. J. Raavensway. M. Ohmasa. St. Z. Bartosiewicz. Ch. T. Gayley. Ch.-L. Tseng und F. Wei. E. V. White und G. F. Wright. F. Arndt und F. Neumann. F. Neumann. H. Doehring. E. Ochiai, K. Tsuda und S. Sakamoto. Ch. B. Medinski und I. W. Kosstrow. W. L. Ruigh) [mit 2 Abbildungen] 199

Organische Säuren und Säureanhydride (J. B. Brown und J. Frankel. A. Rollett. F. C. Whitmore und H. M. Crooks jun. A. A. Pantsios. W. F. Whitmore und A. I. Gebhart. N. Bunzelman und R. Witenberg. G. Petrow und Ja. Schmidt. C. P. A. Kappelmeier. A. Kraus. A. Ruff und Mr. A. Krynicki. D. D. van Slyke und R. T. Dillon. G. Denigès. H. R. Snyder, R. H. Levin und P. F. Wiley. D. St. Tarbell) . . 204

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Vitamine (F. Grandel und H. Neumann. A. Emmerie und Chr. Engel. H. W. Meenen. L. Genevois, L. Gatet und P. Cayrol) 213

Eiweiß und Aminosäuren (G. Pfützer und H. Roth. K. Brecht und G. Grundmann) 214

Fettuntersuchung (W. Leithe. P. Schwarze. L. Kofler und R. Opfer-Schaum. G. Gorbach) 214

Fortsetzung III. Umschlagseite

Jena^er KPG-Rührwerk DRGM

macht den Quecksilberverschluss überflüssig

ruhiger Lauf
geringe Abnutzung
Welle und Hülse austauschbar

Bitte Druckschrift 6405 anfordern vom

JENA^er GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA
Abt. KaPeG

Fehlschläge möglichst vermeiden,

Zeit und Mühe sparen, darum reine und zuverlässige Chemikalien verwenden wie die von »MERCK«.

CHEMISCHE FABRIK
E. MERCK
DARMSTADT

Chemisches Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Abteilung Unterricht.

Private Fachschule für die Ausbildung von Chemotechnikern und Chemotechnikerinnen.

Der durch Ministerialerlaß vom 19. März 1931 genehmigte Lehrplan der Fachschule sieht ein zweijähriges Studium vor; das Bestehen der unter staatlicher Aufsicht stattfindenden Abschlußprüfung verleiht die Berechtigung zur Berufsbezeichnung „Chemotechniker(in)". Das Sommersemester beginnt am 24. April, das Wintersemester am 15. Oktober.

Ferienkurse für Hochschulstudierende.

Diese Kurse ermöglichen sowohl die Einführung in bestimmte Gebiete der analytischen und präparativen Chemie als auch die Fortführung anderwärts begonnener Arbeiten. Sie finden statt in der Zeit vom 16. März bis 20. April und vom 25. August bis 10. Oktober.

Sonderkurse in analytischer Chemie.

Die Kurse bezwecken, auch denjenigen Interessenten, die sich nicht in einer fest umrissenen chemischen Berufsausbildung befinden, die Möglichkeit zu einer Einführung in die Chemie, insbesondere in die analytische Chemie, im Rahmen der Ausstattung des Laboratoriums zu geben. Der Eintritt kann jederzeit erfolgen, soweit Arbeitsplätze vorhanden sind und das Ausbildungsziel ein derartiges Vorgehen zuläßt. Darüber hinaus finden erfahrene Chemiker Gelegenheit zur Vornahme selbständiger wissenschaftlicher und technischer Untersuchungen. Das Laboratorium hat die Berechtigung zur praktischen Ausbildung von Nahrungsmittelchemikern für die Hauptprüfung.

Ausführliche Drucksachen über alle Unterrichtsmöglichkeiten des Laboratoriums sowie das Vorlesungsverzeichnis werden Interessenten gern unentgeltlich übersandt.

Wiesbaden, im Januar 1943. **Professor Dr. R. Fresenius.**

Chemiker und Chemikerinnen, die durch ihre Leistungen vorwärts kommen wollen, gehen in ein Werk der chemischen Großindustrie. Bewerber aus der Mineralölbranche werden bevorzugt. Ausführliche Angebote mit handschriftlichem Lebenslauf, Zeugnisabschriften usw. erbeten unter **Nr. OS 5693** an **Werbegesellschaft H. L. Riese K. G., Berlin W 8,** Unter den Linden 43—45.

Zur Zeit ist
Anzeigen-Preisliste
Nr. 3 gültig

Anorganische Mikrogewichtsanalyse

Von

Friedrich Hecht und **Julius Donau**

Assistent am II. chemischen Institut der Universität Wien — Dozent der Technischen Hochschule Graz

Mit 102 Abbildungen im Text

(Band I der Sammlung „Reine und angewandte Mikrochemie in Einzeldarstellungen"

Herausgegeben von F. Hecht)

XVII, 350 Seiten. 1940. RM 27.—, Ganzleinen RM 28.50

SPRINGER-VERLAG · WIEN

Analyse

von

Spurenbeimengungen der Luft

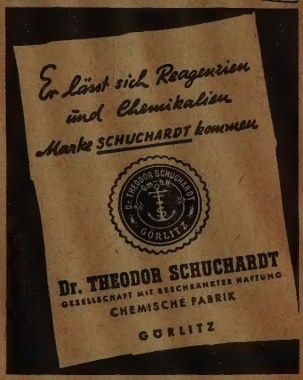
mit der

Pfeiffer'schen

Luftuntersuchungs-apparatur

nach **Dr. H. Cauer**

Arthur Pfeiffer · Wetzlar E 34



Julius Robert Mayer's Kausalbegriff

Seine geschichtliche Stellung, Auswirkung und Bedeutung

Von **Alwin Mittasch**

VII, 297 Seiten. 1940. RM 14.70

SPRINGER-VERLAG · BERLIN

Lichtelektrisches Kolorimeter

Völlig objektiv.

Meßwert am Zeigerinstrument sofort ablesbar.

Neues Modell III mit Multiflex-Galvanometer.

Verlangen Sie unsere neue Kolorimeterbroschüre.

DR. B. LANGE

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate.

Berlin-Zehlendorf-W, Hermannstraße 14/18.

Membranfilter

nach Prof. Zsigmondy in jeder Porenweite für

MEMBRANFILTER

Filtration . Elektrofiltration
Dialyse . Elektrodialyse
Osmose . Elektroosmose

Membran-Apparaturen

MEMBRANFILTER-GESELLSCHAFT, GÖTTINGEN

Rosenthals Laboratoriums-PORZELLANE

Der fortschrittliche Chemiker verwendet sie mit Vorliebe

Zu haben in allen Fachgeschäften
Preisliste auf Wunsch

ROSENTHAL-PORZELLAN
Aktiengesellschaft · Abt. C. Mackredwitz/Bayr. Ostm.

Geschichte der organischen Chemie seit 1880

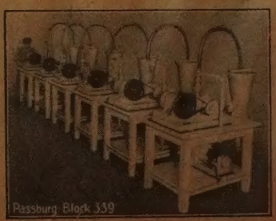
Zweiter Band
zu C. Graebe, Geschichte der organischen Chemie
Von
Paul Walden
XIV, 946 Seiten. 1941. RM 63.—
Halbleder RM 69.60

SPRINGER-VERLAG · BERLIN

Carl Lang & Grosser G. m. b. H.,
Düren (Rhld.)
Spezialfabrik für Filtrierpapiere
liefern **Filtrierpapiere,**
Rund- und Faltenfilter,
aschenfreie Filter
in ganz hervorragender, gleichbleibender Güte.

Verdampfer · Kolloidmühlen · Extrakteure · Vakuum-Trockner

Emil Pfaßburg und Berthold Block
PB 80
Gesellschaft m. b. H., Berlin-Dahlem



Mikrochemisches Institut Techn. Hochschule München

Die Bestimmung des Fluors im Aluminiumfluorid als PbClF durch Fällung mit Bleiacetatlösung.

Von

Fr. Specht und A. Hornig.

[Eingegangen am 19. Oktober 1942.]

Seit der Veröffentlichung des einen von uns über die Analyse der Fluoride[1]) im Jahre 1937 wurde die von F. G. Hawley[2]) modifizierte Methode von G. Starck[3]) für die Bestimmung des Fluors oft bei unlöslichen Fluoriden, wie Aluminiumfluorid, angewendet. So ergaben sich die Untersuchungen über den Aufschluß von Aluminiumfluorid und über die Fällung des Fluors als PbClF mit Bleiacetatlösung selbst, wodurch die nur bedingte Anwendbarkeit der Bleiacetatmethode zur PbClF-Fällung festgestellt wurde.

A. Der Aufschluß von Aluminiumfluorid.

Der Aufschluß wurde zunächst in folgender Weise durchgeführt: 0,5 *g* Aluminiumfluorid wurden mit 2 *g* Quarzpulver (geglüht, gepulvert, Schering-Kahlbaum) und 8 *g* Na-K-Carbonat im Platintiegel innig gemischt und bei bedecktem Tiegel derart eingeschmolzen, daß der Tiegel zunächst von der Seite her an einer Stelle mit kleiner Bunsenflamme bis zum beginnenden Fluß erhitzt wurde. Mit kleiner Flamme wurde das langsame Einschmelzen weiter fortgesetzt. Während des gesamten Einschmelzens wurde ein Überschäumen der Schmelze durch Lüften des Deckels vermieden. Die Schmelze fiel schließlich nach starker CO_2-Entwicklung zusammen. Wenn gegen Ende des Einschmelzens die CO_2-Entwicklung nachgelassen hatte, wurde das Schmelzgemisch noch etwa 20 Min. mit starker Bunsenflamme durchgeschmolzen. Ein klarer Schmelzfluß wurde zuletzt durch anschließendes Erhitzen der Schmelze über schwachem Gebläse erreicht (5 Min.).

Es ergaben sich nun bei Aluminiumfluoridaufschlüssen, die sich über ungewöhnlich lange Zeit, z. B. ein- und zweistündiges Erhitzen über dem Gebläse, erstreckten, Fluorzahlen, die um 2,5% und 10% zu niedrig waren, und die Annahme liegt nahe, daß sich bei solchen Aufschlüssen besonders bei gesteigerter Temperatur das durch die Umsetzung gebildete Alkalifluorid verflüchtigt.

---

[1]) Fr. Specht, Ztschrft. f. anorg. Chem. **231**, 181 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **71**, 403 (1927). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **51**, 61 (1912).

Zur Klärung dieser Frage wurden folgende Versuche angestellt: Reines Natriumfluorid wurde mit Alkalicarbonat im bedeckten Tiegel zusammengeschmolzen und von Versuch zu Versuch länger über der vollen Bunsenflamme bei Rotglut im Schmelzfluß gehalten. Die erhaltenen Schmelzen wurden sodann nach der Bleichlorofluoridmethode durch Fällung mit Bleiacetatlösung auf Fluor untersucht. Die Tabelle Ia enthält die Ergebnisse, die zeigen, daß die Dauer des Schmelzens im Temperaturbereich der Bunsenflamme die Fluorergebnisse nicht beeinflußt, also Fluorverluste durch Verflüchtigung nicht zu befürchten sind. Selbst bei erheblichen Steigerungen der Schmelztemperaturen mit dem Gebläse konnte ein Abnehmen der Fluorwerte nicht festgestellt werden (siehe Tabelle Ib).

Tabelle Ia.

Schmelzen von Natriumfluorid mit Alkalicarbonat.

E = 0,5 *g* NaF (rein) + 8 *g* Na-K-Carbonat eingeschmolzen, steigend länger weiter erhitzt.

Minuten:	0		10		20		30		60	
% Fluor:	45,5	45,6	45,7	45,7	45,8	45,7	45,6	45,7	45,6	45,7

Tabelle Ib.

E = 0,5 *g* NaF (rein) + 8 *g* Na-K-Carbonat eingeschmolzen; vom Eintritt der Rotglut ab steigend länger weiter erhitzt über mäßiger Gebläseflamme (bzw. scharfer Gebläseflamme).

Minuten:	20		60		30 scharfes Gebläse	
% Fluor:	45,5	45,6	45,4	45,6	45,5	45,6

Da bei Aluminiumfluoridaufschlüssen noch ein Überschuß von Quarzpulver neben Alkalicarbonat angewendet wird, wurden Versuche mit Schmelzen, bei denen Quarzpulver in steigender Menge zugegeben wurde, über der Bunsenflamme und über dem Gebläse ausgeführt (siehe Tabellen IIa und IIb).

Tabelle IIa.

Schmelzen von Natriumfluorid mit Alkalicarbonat und Kieselsäure.

E = 0,5 *g* NaF (rein) + 8 *g* Na-K-Carbonat + steigende Mengen SiO_2 eingeschmolzen, von Beendigung der CO_2-Entwicklung ab 30 Min. über voller Bunsenflamme weiter erhitzt.

Zusatz von *g* SiO_2:	0,50		0,75		1,0		1,5		2,0	
% Fluor:	45,2	45,5	45,9	45,9	46,4	46,1	45,7	45,6	45,0	45,7
	46,0	46,0	45,9	45,8	46,2	46,2	45,5	45,5	45,0	45,2
					45,8	45,9			45,8	45,8

Tabelle IIb.

E = 0,5 *g* NaF (rein) + 8 *g* Na-K-Carbonat + 1,5 *g* SiO_2 eingeschmolzen, über mäßiger Gebläseflamme weiter erhitzt.

Minuten:	20		60	
% Fluor:	45,2	45,3	45,2	45,3

Auch hier waren in keinem Falle Fluorverluste feststellbar. Fast alle Fluorwerte der Tabellen I und II liegen etwas über dem theoretischen Wert von 45,2% F für reines Natriumfluorid infolge Mitbestimmung kleiner Mengen von Verunreinigungen des Bleichlorofluoridniederschlages, die das Endergebnis um entsprechende Beträge erhöhen können, wie später gezeigt wird. Jedenfalls sind die Fluorverluste beim Aluminiumfluoridaufschluß nicht auf Verflüchtigen von Alkalifluorid durch zu langes oder zu heißes Aufschließen zurückzuführen.

Eine Erklärung für die Verluste läßt sich indessen auf folgende Beobachtung gründen. Wird ein Aluminiumfluorid mit den üblichen Zuschlägen von Carbonatgemisch und Quarzpulver über dem schwachen Gebläse bis zum klaren Schmelzfluß aufgeschlossen, so finden sich in den filtrierten Schmelzlösungen kleine Mengen Aluminium, die um so größer sind, je länger und heißer aufgeschlossen worden ist. So waren z. B. nach einem einstündigen Aufschluß über dem Gebläse in der Schmelzlösung 4% des Aluminiums der Einwage als Aluminat vorhanden. Dies ist zunächst auffallend, denn der Zusatz von Kieselsäure zum Schmelzgemisch soll die Bildung von unlöslichem Aluminiumsilicat bewirken, das nach dem Auflösen der Schmelze im Rückstand bleiben soll. Es ist aber zu berücksichtigen, daß bei den Schmelzen sowohl Soda als auch Pottasche je nach Dauer und Temperatur der Schmelze mehr oder weniger Ätznatron bzw. Ätzkali bildet. Die Größe dieser Anteile nach verschieden langem und starkem Schmelzen zeigt die nachstehende Tabelle III.

Tabelle III.

Angewendet: 2 *g* Na_2CO_3 bzw. K_2CO_3.
Die Zahlen sind die Anteile NaOH und Na_2CO_3 bzw. KOH und K_2CO_3 bei verschiedenartig durchgeführten Schmelzen.

Einwage	Kurz mit dem Brenner eingeschmolzen	Eingeschmolzen wie beim Aufschluß des Aluminiumfluorids	Nach dem Einschmelzen 1 Stde. über dem Gebläse erhitzt
	3,2 % NaOH	4,8 % NaOH	10,9 % NaOH
2 *g* Na_2CO_3	95,7 % Na_2CO_3	94,2 % Na_2CO_3	87,6 % Na_2CO_3
	1,8 % KOH	3,3 % KOH	6,5 % KOH
2 *g* K_2CO_3	97,8 % K_2CO_3	96,4 % K_2CO_3	92,8 % K_2CO_3

Das gebildete Ätzalkali zersetzt das Aluminiumsilicat des Schmelzrückstandes weiter unter Bildung von Aluminat, und als solches geht Aluminium schließlich in die Schmelzlösung. Man kann diese Umsetzung nachweisen, wenn man 0,5 n-Natronlauge auf den abfiltrierten Schmelzrückstand eines Aluminiumfluoridaufschlusses längere Zeit (1½ Stde.) bei Wasserbadtemperatur einwirken läßt. Hierfür wurde der ausgewaschene Schmelzrückstand mit 50 *ccm* Wasser aufgeschlämmt. Dann

wurden 50 *ccm* n-Natronlauge hinzugefügt. Nach dem Stehen auf dem Wasserbad wurde filtriert, das Filtrat in einer Platinschale gesammelt, und nach Abscheidung der Kieselsäure wurde Aluminium als Hydroxyd gefällt. Die in Lösung gegangenen Mengen Aluminium sind erheblich, und zwar 18,7% des Aluminiums der Einwage.

Bei der oben geschilderten Aluminiumfluoridschmelze ist die Bildung von Ätzalkali gegeben (vgl. Tab. III, S. 163), und in der Schmelzlösung wird sich in gewissen Grenzen ein um so größerer Betrag an Aluminium als Aluminat finden, je größer die Menge des entstandenen Ätzalkalis war. Dieses Aluminat verhindert geringe Anteile Fluor infolge Komplexbildung an der späteren Ausfällung. Es kann aber auch beim Zerfallenlassen der Schmelze mit Wasser, besonders bei längerer Behandlung nach der Gleichung

$$6\,NaF + NaAlO_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Na_3AlF_6 + 4\,NaOH$$

eine Rückbildung von Kryolith stattfinden, wodurch ebenfalls gewisse Fluormengen der nachfolgenden Bestimmung entzogen werden.

Um diese zahlenmäßig zu erfassen, wurde die Schmelzlösung eines Aluminiumfluorids mit 61,5% F mit 50 *ccm* n-Natronlauge versetzt. Die Behandlung von Schmelzlösung und -rückstand war die übliche, d. h., man ließ die Schmelze innerhalb 2 Stdn. auf dem Wasserbad zerfallen, spülte Lösung und Löserückstand in einen 500 *ccm*-Meßkolben und analysierte nach Auffüllen und Filtrieren 200 *ccm* der Lösung. Es ergab sich eine Abnahme des Fluorwertes um 6,2%, somit wurden nur 55,3% F gefunden.

Zur richtigen Durchführung eines AlF_3-Aufschlusses muß demnach die Bildung von Ätzalkali möglichst klein gehalten werden, was erreicht wird, wenn die Dauer des Aufschlusses auf die unbedingt notwendige Zeit beschränkt bleibt und die Aufschlußtemperatur niedrig ist.

Somit wird jetzt beim Aufschluß das Schmelzgemisch, wie eingangs beschrieben, eingeschmolzen, was nach etwa 30 Min. erreicht ist. Dann wird mit etwas verstärktem Brenner zur Vertreibung der Kohlensäure erhitzt (Rotglut). Jetzt ist die Schmelze, die stets trübe ist, beendet. Das Durchschmelzen mit starker Bunsenflamme und das Klarschmelzen mit dem Gebläse fallen also fort. Durch Einstellen des bedeckten Tiegels in kaltes Wasser wird jetzt die Schmelze abgeschreckt, wobei sie in Stücke springt, die sich leicht aus dem Tiegel entfernen lassen („Kurzaufschluß").

Tab. IV (S. 165) enthält die nach beiden Schmelzverfahren erhaltenen Fluorwerte (Bleiacetatmethode). Es ist ersichtlich, daß die Fluorwerte bei Anwendung des kürzeren, milderen Schmelzverfahrens höher liegen. Dieses Verfahren ist demnach zum Aufschluß von Aluminiumfluorid vollauf ausreichend, und Fluorverluste werden besser vermieden als bei dem ursprünglich angewendeten Aufschlußverfahren, das das Schmelzgemisch längere Zeit höheren Temperaturen aussetzt („Langaufschluß").

Tabelle IV.

Langaufschluß		Kurzaufschluß		
% F	% F	% F	% F	% F
60,3	60,8	60,5	60,8	61,0
60,8	60,7	60,6	60,9	61,0
60,7	60,3	61,0	60,9	60,7
60,8	60,4	61,0	61,2	61,0
60,6	60,7	60,5	61,0	61,0
60,3	60,8			
Mittel: 60,6 % F		Mittel: 60,9 % F		

B. Das Auflösen der Schmelze.

Das Auflösen der Schmelze geschieht so, daß man den Schmelzkuchen mit etwa 200 *ccm* Wasser auf dem Wasserbade in starkwandigen Durangläsern zerfallen läßt, wobei man die Schmelzbrocken von Zeit zu Zeit mit einem am Ende abgeflachten Glasstab vom anhaftenden Löserückstand befreit. Das Lösen soll in etwa 2 Stdn. beendet sein, da die Aluminatbildung in der Schmelze mit der Zersetzungsdauer zunehmen kann. Schließlich werden Lösung und Löserückstand in einen 500 *ccm*-Meßkolben gespült, aufgefüllt, und der Inhalt des Kolbens wird dann durch ein trockenes Faltenfilter filtriert.

C. Die Fällung des Fluors mit Bleiacetatlösung.

Bei der Fällung mit Acetatlösung sind, verglichen mit der im Jahre 1937 gegebenen Vorschrift, einige Änderungen zu beachten. Die Fällungstemperatur ist 55° C, und es ist notwendig, den PbClF-Niederschlag über Nacht stehen zu lassen. Man filtriert ausschließlich durch einen Goochtiegel, dessen Boden mit zwei Scheibchen Filterpapier (Weißband) bedeckt ist, läßt die Fällungslösung gut ablaufen, und nach dreimaligem Dekantieren mit wenig Fluorwaschwasser spült man dann den Niederschlag mit Waschwasser (siehe unten) auf den Goochtiegel und saugt trocken. Geringe Reste des Niederschlages dürfen im Fällungskolben zurückbleiben, da hierin wieder gelöst wird. Der trocken gesaugte Niederschlag wird mit den Filtern in den Fällungskolben zurückgebracht. Dann spült man die letzten Reste des Niederschlages aus dem Goochtiegel mit Wasser ebenfalls in den Kolben. Zur Sicherheit wird der Tiegel zuletzt mit wenig 2 n-Salpetersäure abgespült. Die Flüssigkeit im Kolben soll jetzt etwa 100—150 *ccm* betragen. Man setzt noch 20 *ccm* Salpetersäure (1:1) hinzu und löst unter Umschütteln und schwachem Erwärmen den PbClF-Niederschlag restlos auf. Diese Lösung spült man in einen 500 *ccm*-Meßkolben und versetzt für die Fluorbestimmung im Aluminiumfluorid mit 80 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung. Der weitere Analysengang ist in der eingangs angeführten Veröffentlichung angegeben.

Zur Herstellung des Waschwassers gibt man das aus Natriumfluorid gefällte Bleichlorofluorid (PbClF) in eine Literflasche, füllt auf und schüttelt mehrere Stunden. Das Waschwasser wird filtriert, und das Bleichlorofluorid kann erneut mit Wasser behandelt werden. Eine Fällung reicht für 2 *l* Waschwasser. 50 *ccm* Waschwasser verbrauchen etwa 0,6 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung.

Die nach der Bleiacetatmethode erhaltenen Werte wiesen oft Schwankungen auf und bei der kritischen Untersuchung hatte sich ergeben, daß die Fluorwerte wachsend höher ausfallen, je mehr Chlor-Ionen der Schmelzlösung vor der Fällung mit Bleiacetatlösung zugefügt wurden, so daß es nötig war, je nach Art des zu bestimmenden Materials sowie nach Größe der Einwage sich auf einen entsprechenden Zusatz von n-Salzsäure festzulegen. Überschreitet man diesen Zusatz beträchtlich, so fallen die Fluorwerte zu hoch aus, wie nachstehende Versuche zeigen (Tabelle V).

2 *g* Aluminiumfluorid wurden mit 8 *g* Quarzpulver und 32 *g* K-Na-Carbonat aufgeschlossen, die Schmelzlösung wurde auf 2000 *ccm* aufgefüllt. Je 200 *ccm* dieser Lösung wurden vor der Neutralisation mit Salpetersäure (D 1,2) mit steigenden Mengen n-Salzsäure versetzt und danach bei 55° C mit Bleiacetatlösung gefällt. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle V.
200 *ccm* Schmelzlösung mit 40 *ccm* Bleiacetatlösung (10%ig) bei 55° C gefällt.

Nr.	Zusatz von *ccm* n-Salzsäure	Zusatz von *ccm* Wasser	% F
1	8	32	56,5
2	9	31	58,5
3	10	30	59,1
4	12	28	60,5
5	15	25	61,3
6	20	20	62,4
7	30	10	62,6

Da der Wert von 59,1% F, der bei Zugabe von 10 *ccm* n-Salzsäure erhalten wurde, mit dem Wert der CaF_2-Methode übereinstimmt, somit als der richtige anzusehen ist, ergibt sich, daß bei Nr. 1 und 2 die Chloridkonzentration für die quantitative Fällung des Fluors zu gering war, bei 4—7 dagegen über den richtigen Wert bereits hinausging, was darauf hindeutet, daß mit dem PbClF-Niederschlag noch ein chlorhaltiger Niederschlag ausfällt, der bei der Titration mit erfaßt wird. Es ist bekannt, daß auf Zusatz von Bleiacetat zu einer Sodalösung, die zuvor mit Salpetersäure neutralisiert war, nach kurzer Zeit noch Bleicarbonat gefällt wird. Wird diese Fällung in Gegenwart von Chlor-Ionen ausgeführt,

so kann im Niederschlag überdies noch Chlorid nachgewiesen werden. Bei Anwendung dieser Beobachtungen auf die Fluorfällung wurden zunächst Schmelzlösungen wie bei Aluminiumfluoridaufschlüssen, aber unter Fortlassung des Aluminiumfluorids, hergestellt. Die fluorfreien Lösungen erhielten steigende Zusätze von n-Salzsäure und wurden nach Neutralisation mit Salpetersäure mit Bleiacetatlösung bei 55° C gefällt. Nach Stehen über Nacht hatten sich entsprechend der Salzsäurezugabe jetzt steigende Mengen eines krystallinen Niederschlages abgeschieden. Die Tabelle VI veranschaulicht die Versuche:

Tabelle VI.

8 *g* Alkalicarbonat + 2 *g* SiO_2 geschmolzen. Schmelzlösung auf 500 *ccm* aufgefüllt, davon 200 *ccm* mit Bleiacetatlösung gefällt (40 *ccm*).

Nr.	*ccm* n-Salzsäure-Zusatz	*g* Niederschlag	% Cl im Niederschlag	Röntgenographisch identisch mit
1	10	0,0233	0,9	—
2	15	0,0594	12,5	—
3	20	0,5259	13,0	Phosgenit
4	50	1,7627	13,2	Phosgenit

Die Niederschläge wurden quantitativ auf Chlor untersucht. Während der seiner Menge nach schon sehr geringe Niederschlag, der bei der kleinsten Salzsäurezugabe (10 *ccm*) entstanden war, auch den kleinsten Chlorgehalt (0,9%) aufwies, zeigten die übrigen Fällungen wesentlich höhere Chlorgehalte von etwa 13% (siehe Tabelle VI). Die Fällung 1 (Tabelle VI) muß besonders hervorgehoben werden, da sie sich aus dem gleichen Medium abgeschieden hatte wie die Bleichlorofluoridniederschläge bei der Aluminiumfluoridanalyse. Es können also im Bleichlorofluorid solcher Bestimmungen Verunreinigungen in der Größenordnung der Fällung 1 auftreten. Sicher werden sie noch kleiner sein, da infolge Bildung von Bleichlorofluorid die Chlor-Ionen-Konzentration bedeutend herabgesetzt wird.

Vom Niederschlag 4 (Tabelle VI) wurde eine Gesamtanalyse ausgeführt; diese ergab eine Zusammensetzung, wie sie der Verbindung Bleichlorocarbonat zukommt. Überdies zeigte die Röntgenanalyse noch die krystallographische Identität des Niederschlages mit dem natürlich vorkommenden Phosgenit (siehe Tabelle VII).

Tabelle VII.

Niederschlag 4	$Pb_2Cl_2CO_3$ (Bleichlorocarbonat, Phosgenit)
7,6 % CO_2	8,0 % CO_2
75,5 % Pb	75,9 % Pb
13,2 % Cl	13,0 % Cl

Zusammenfassung.

1. Der Aufschluß von unlöslichen Fluoriden muß bei niedriger Temperatur (Bunsenbrenner) vorgenommen werden. Er ist beendet, wenn die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, und so durchgeführte Schmelzen sind durchweg noch trübe. Niedrige Schmelztemperaturen sind nötig, damit eine Aluminatbildung in der Schmelzlösung, die durch Einwirkung von Ätzalkali auf das Aluminiumsilicat des Schmelzrückstandes hervorgerufen werden kann, vermieden wird, denn die Gegenwart von Aluminium stört die Fällung des Fluors als PbClF.

2. Bei Gegenwart großer Mengen Chlor-Ionen kann mit dem PbClF noch Bleichlorocarbonat ausfallen. Hierdurch wird die Methode nur bedingt brauchbar. Zur Fluorbestimmung im Aluminiumfluorid ist bei der geschilderten Arbeitsweise (Fällung in 0,2 *g* Einwage) ein Zusatz von 10 *ccm* n-Salzsäure zur Schmelzlösung vor der Neutralisation mit Salpetersäure nötig. Man erhält dann richtige Werte. Die Methode ist wegen ihrer Einfachheit zur Durchführung von Betriebsanalysen bei der Aluminiumfluorid- und Kryolithfabrikation geeignet.

Leverkusen, I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Anorganisch-analytisches Laboratorium.

Über ein praktisch brauchbares Schnellverfahren zur Bestimmung des Siliciums in mittel- und hochprozentigem Ferrosilicium.

Von

Theodor Döring.

Bergakademie Freiberg in Sachsen.

[Eingegangen am 6. November 1942.]

Die genaue analytisch-chemische Bestimmung des Siliciums in mittel- und hochprozentigem Ferrosilicium, das ja weder von Salpetersäure, Schwefelsäure oder Salzsäure, noch von einem Gemisch dieser Säuren oder einem Gemisch von Salzsäure und Brom annähernd vollständig zersetzt wird, ist bekanntlich langwierig und sehr zeitraubend. Denn solches Ferrosilicium muß in feinpulverisiertem Zustand durch Zusammenschmelzen mit Ätzalkalien oder Alkalicarbonaten unter Zusatz von etwas Natriumsuperoxyd im Eisen- oder Nickeltiegel aufgeschlossen werden. Dann muß die Kieselsäure durch Eindampfen der stark mit Salzsäure übersäuerten wäßrigen Lösung der Alkalisilicatschmelze bis zur Trockne und nachfolgendes Erhitzen des zu Pulver zerdrückten Trockenrückstandes auf etwa 120° abgeschieden, nach dem Aufnehmen des Rückstands mit Salzsäure und Wasser abfiltriert und ausgewaschen werden, ehe sie nach dem Glühen als Silicumdioxyd zur Wägung gebracht und

schließlich durch Abrauchen desselben mit Fluorwasserstoffsäure und etwas Schwefelsäure auf Reinheit geprüft werden kann. Zur restlosen Erfassung der Kieselsäure darf auch nie verabsäumt werden, das von ihr ablaufende Filtrat und Waschwasser wiederum zur Trockne einzudampfen und diesen Trockenrückstand genau so zu behandeln wie den zuerst erhaltenen. Bei hochprozentigem Ferrosilicium ist es sogar ratsam, diese Operation mit der von dem Kieselsäurenachfall abfiltrierten und mit dem Waschwasser vereinigten Lösung noch ein- oder zweimal zu wiederholen.

Die Umständlichkeit und der sehr beträchtliche Zeitaufwand einer solchen genauen Siliciumbestimmung in mittel- und hochprozentigem Ferrosilicium lassen es verständlich erscheinen, daß man im Laufe der Zeit einige Schnellmethoden auszubilden gesucht hat, die zwar nicht den Anspruch erheben können, exakte Resultate zu liefern, aber doch gestatten sollen, den Siliciumgehalt derartigen Ferrosiliciums mit einer für praktische Zwecke, wie z. B. für die Betriebskontrolle oder die zolltechnische Praxis, hinreichenden Annäherung in kurzer Zeit zu ermitteln.

So versuchte schon J. Rothe[1]) die Eigenschaft des Ferrosiliciums, daß seine Dichte ungefähr linear mit steigendem Siliciumgehalt abnimmt, zur Schnellbestimmung des Siliciums im Ferrosilicium auszunutzen, ein Verfahren, das M. v. Schwarz[2]) noch wesentlich vervollkommnet hat und später auch E. Schlumberger[3]) sowie Ch. Louis[4]) erneut zur Anwendung empfohlen haben.

Die einzige bisher bekannt gewordene chemische Methode zur raschen Siliciumbestimmung in Ferrosilicium ist schon vor langer Zeit von L. Lucchèse[5]) angegeben worden. Sie gründet sich darauf, daß Ferrosilicium durch Behandlung mit einem Gemisch von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure schnell und vollständig unter Verflüchtigung des gesamten Siliciums als Fluorsilicium in Lösung gebracht werden kann, und soll nach Lucchèse folgendermaßen ausgeführt werden:

Man befeuchtet die feinzerriebene Ferrosiliciumprobe (von Ferrosilicium mit über 45% Si 0,50 *g*, von siliciumärmerem 1,00 *g*) in einem ausgeglühten und gewogenen, 7—8 *cm* hohen Platintiegel mit einigen Tropfen Wasser und gibt dann durch einen kleinen, zur Verhütung von Spritzverlusten in den Tiegel eingehängten Platintrichter tropfenweise 1 *ccm* Fluorwasserstoffsäure zu. Hierauf setzt man vorsichtig 1 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) hinzu, wobei die Reaktion lebhafter wird, spült nach deren Beendigung den Trichter mit möglichst wenig Wasser ab und dampft die Lösung nach erneuter Zugabe von 1 *ccm* Fluorwasserstoffsäure auf

[1]) Mitt. Mat.-Prüf.-Amt **25**, 51 (1907). — [2]) Dissertation T.H. München 1912; Ferrum **11**, 80, 112 (1913/14); Chem. Ztg. **51**, 815 (1927); vgl. diese Ztschrft. **76**, 467 (1929). — [3]) Chem. Ztg. **49**, 914 (1925). — [4]) Journ. Four electr. Ind. electrochim. **42**, 16 (1933). — [5]) Ann. Chim. anal. appl. **9**, 452 (1904).

dem Sandbade zur Trockne ein. Nun erhitzt man den Tiegelinhalt auf Rotglut, setzt nach dem Abkühlen nochmals 1 *ccm* Fluorwasserstoffsäure und einige Tropfen Salpetersäure zu, dampft wiederum zur Trockne ein und glüht den Rückstand bis zur Gewichtskonstanz.

Zwecks Ermittlung des Siliciumsgehalts betrachtet Lucchèse den zur Wägung gebrachten Glührückstand ungeachtet der ihm beigemengten, aus den Verunreinigungen des Ferrosiliciums an Mangan, Phosphor, Aluminium, Calcium usw. entstandenen glühbeständigen Verbindungen als reines Eisenoxyd, rechnet dessen Menge auf Eisen um, zieht den sich hieraus angenähert ergebenden prozentualen Eisengehalt des Ferrosiliciums von 100 ab und erhält so dessen Siliciumgehalt als Differenz.

Zu praktisch brauchbaren Siliciumwerten kann diese Berechnungsart selbstverständlich nur dann führen, wenn das beim Eindampfen der fluorwasserstoff-salpetersauren Ferrosiliciumlösung zur Trockne verbleibende Eisen^{III}-fluorid oder Eisen^{III}-nitrat beim Glühen an der Luft quantitativ in Eisenoxyd übergeht und wenn dem Gesamtgewicht der ihm beigemengten und als solches mit in Rechnung gestellten glühbeständigen Verbindungen, die aus den Verunreinigungen des Ferrosiliciums entstanden sind, eine Eisenmenge entspricht, welche ungefähr gleich ist dem Gewichte aller in der angewendeten Ferrosiliciummenge enthaltenen elementaren Verunreinigungen. Ersteres ist auf Grund der diesbezüglichen Literaturangaben tatsächlich der Fall und wurde auch noch durch eigene Versuche (siehe Seite 173) bestätigt. Daß die an zweiter Stelle genannte Vorbedingung erfüllt ist, kann im Hinblick auf die geringen Mengen der in technisch reinem, mittel- und hochprozentigem Ferrosilicium üblicherweise vorhandenen Verunreinigungen wohl als wahrscheinlich angenommen werden, läßt sich aber erst dann rechnerisch nachprüfen, wenn das Ausmaß und die Verbindungsformen festgestellt worden sind, in welchen diese Verunreinigungen in dem Glührückstand vorliegen.

Die von Lucchèse mitgeteilten Ergebnisse der nach seiner Schnellmethode durchgeführten Siliciumbestimmungen in vier Ferrosiliciumproben weichen von deren richtigen Siliciumgehalten (73,48%, 64,12%, 54,17% und 28,42%) absolut um $-2{,}32\%$, $-1{,}10\%$, $-1{,}30\%$ und $+0{,}56\%$ ab, also um Beträge, die in Anbetracht der kurzen, nur etwa 2 Stdn. beanspruchenden Dauer einer solchen Schnellbestimmung als noch praktisch tragbar zu bezeichnen sein dürften.

Die Ursache, derentwegen dieses Schnellverfahren trotzdem bisher fast unbeachtet geblieben ist und keinen Eingang in die Praxis gefunden hat, ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß Lucchèse zu seiner Ausführung einen abnorm hohen und daher kostspieligen Platintiegel mit aufsetzbarem Platintrichter vorschreibt.

Ich habe nun festgestellt, daß sich eine derartige Schnellbestimmung bei einiger Vorsicht auch recht gut unter Anwendung eines Platintiegels

üblicher Größe von 4 *cm* Höhe und 30 *ccm* Fassungsraum und ohne Platintrichter durchführen läßt, wenn man folgendermaßen verfährt:

Von dem auf eine Korngröße von etwa 0,6 *mm* zerkleinerten Ferrosilicium bringt man eine genau abgewogene Menge (von hochprozentigem Ferrosilicium etwa 0,5 *g*, von mittelprozentigem etwa 0.3 *g* und von siliciumarmem etwa 0,2 *g*) in den ausgeglühten und mit Deckel gewogenen Platintiegel, befeuchtet die Probe mit 20 bzw. 10 Tropfen Wasser, gibt dann in einem Guß 5—6 *ccm* reine 40%ige Fluorwasserstoffsäure[1]) hinzu und läßt nun den sofort mit dem überall gut aufliegenden Deckel bedeckten Tiegel so lange bei Zimmertemperatur — bei besonders reaktivem Material in einer mit kaltem Wasser gefüllten Schale — stehen, bis die hörbare, aber meist nur mäßig lebhaft verlaufende Einwirkung der Säure erlahmt ist. Dann gibt man bei vorsichtig etwas gehobenem Deckel mit einem zur Spitze ausgezogenen Glasröhrchen rasch 5 Tropfen konz. Salpetersäure (D 1,4) hinzu und wartet bei sofort wieder aufgelegtem Deckel, bis sich die jetzt lebhafter unter Entwicklung nitroser Gase und fühlbarer Selbsterwärmung einsetzende Reaktion wieder so weit beruhigt hat, daß man — ohne Spritzverluste befürchten zu müssen — bei vorsichtig gelüftetem Deckel weitere 5 Tropfen der Salpetersäure hinzufügen kann; hierauf läßt man bei sofort wieder aufgelegtem Deckel abermals so lange stehen, bis die erneut eintretende Gasentwicklung erlahmt ist[2]). Nun fügt man vorsichtig weitere 10 Tropfen Salpetersäure hinzu, wartet bei sofort wieder aufgelegtem Deckel das Abflauen der hierbei aufs neue einsetzenden, meist nur noch wenig lebhaften und häufig schon zur völligen Lösung führenden Reaktion ab und setzt nochmals 10 Tropfen Salpetersäure zu. Dann stellt man den bedeckten Tiegel zur etwaigen Vervollständigung der Auflösung und zur Austreibung der absorbierten nitrosen Gase einige Minuten lang auf das warme Sandbad, spült die Unterseite des Deckels und die obere Innenwandung des Tiegels mit möglichst wenig Wasser in diesen ab und dampft nun die Lösung, die bei technisch reinem Ferrosilicium bis auf mitunter zurückgebliebene Graphitteilchen völlig klar, bei unreinem, stark aluminium- und calciumhaltigem Ferrosilicium aber weißlich getrübt ist, auf dem Sandbad verlustlos zur Trockne ein.

Der durch das entstandene Eisen III-fluorid meist grünstichig gelbweiß gefärbte Trockenrückstand wird zur Verhütung von Dekrepitationsverlusten zunächst wenige Minuten im bedeckten Tiegel hoch über einem

[1]) 5—6 *ccm* der zu allen Versuchen angewendeten reinen Fluorwasserstoffsäure hinterließen beim Eindampfen mit einigen Tropfen Schwefelsäure und nachfolgenden einhalbstündigen starken Glühen nur 0,0001 *g* Rückstand, also eine innerhalb der Wägefehler liegende Menge, die in allen Fällen vernachlässigt werden kann. — [2]) Bei wenig reaktivem Material kann man unbedenklich gleich das erste Mal statt 5 Tropfen 10 Tropfen Salpetersäure zusetzen.

Brennerflämmchen und dann noch so lange im offenen Tiegel mit ganz allmählich bis zum eben beginnenden schwachen Glühen des Tiegelbodens vergrößertem Flämmchen vorerhitzt[1]), bis er durch den Übergang in EisenIII-oxyd durchgehends eine braunviolette oder braunrote Farbe angenommen hat. Hierauf steigert man die Temperatur rasch, glüht den Rückstand im offenen Tiegel 30 Min. lang mit der voll aufgedrehten Flamme eines Teclubrenners[2]) und bringt ihn nach dem Erkalten im Exsiccator zur Wägung. Da der nun dunkelgrau oder dunkelbraun gefärbte Glührückstand fast immer bereits nach dem ersten Glühen praktisch gewichtskonstant geworden ist, kann dessen Wiederholung unterbleiben.

Die vorbeschriebene Arbeitsweise unterscheidet sich, wie hervorgehoben sei, von der von Lucchèse angegebenen unter anderem dadurch, daß bei letzterer der beim Eindampfen der fluorwasserstoff-salpetersauren Ferrosiliciumlösung verbleibende Trockenrückstand zunächst auf Rotglut erhitzt, hierauf nochmals mit Fluorwasserstoffsäure und einigen Tropfen Salpetersäure behandelt, wiederum zur Trockne gebracht und dann erst bis zur Gewichtskonstanz geglüht werden soll.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß bei der von mir eingehaltenen Arbeitsweise das gesamte Silicium des Ferrosiliciums sich schon bei der Auflösung und beim Eindampfen der Lösung als Siliciumfluorid verflüchtigt, der gebundene Kohlenstoff als Kohlenwasserstoff oder Kohlendioxyd gasförmig entweicht, etwa vorhandener und dann dem Eindampfrückstand beigemengt bleibender Graphit bei dem starken Glühen an der Luft verbrennt und die sehr geringen, im Ferrosilicium enthaltenen Schwefelmengen bei der Auflösung größtenteils in Schwefelwasserstoff, spurenweise vielleicht auch in Schwefelsäure übergeführt werden; diese würde als EisenIII-sulfat im Eindampfrückstand verbleiben und bei dessen Glühen restlos als Schwefeltrioxyd verflüchtigt werden. Von den im Ferrosilicium vorhandenen geringfügigen Phosphormengen (meist nur 0,1% und weniger) entweicht, wie mir einige orientierende Versuche zeigten, ein beträchtlicher, im einzelnen stark schwankender, durchschnittlich etwa 50% betragender Anteil schon bei der Auflösung gasförmig als Phosphorwasserstoff, so daß nur der Rest als EisenIII-phosphat im Glührückstand zurückbleibt.

[1]) Wird diese Vorerhitzung zu rasch oder bei zu hoher Temperatur ausgeführt, so verläuft die bei der thermischen Zersetzung des EisenIII-fluorids an der Luft stattfindende Gasentwicklung so lebhaft, daß durch sie das dabei entstehende feinverteilte Eisenoxyd zum Teil als brauner schwerer Rauch emporgewirbelt wird, der ja in der Hauptsache im unteren Teil des Tiegels verbleibt und dort allmählich zur Ablagerung gelangt, unter ungünstigen Umständen aber auch teilweise aus dem Tiegel entweichen und dadurch für die Wägung verlorengehen kann. — [2]) Die Temperatur dicht über dem Boden des offenen Tiegels überstieg dabei kaum 900°, erreichte also keinesfalls die zur thermischen Zersetzung des Eisenoxyds in EisenII-eisenIII-oxyd erforderliche Höhe.

Obwohl nach den Literaturangaben[1]) anzunehmen war, daß das bei der Auflösung des Ferrosiliciums in Fluorwasserstoffsäure und wenig Salpetersäure zunächst entstehende EisenIII-fluorid bei dem nachfolgenden anhaltenden und starken Glühen des Eindampfrückstands an der Luft quantitativ in EisenIII-oxyd überging, wurde dies auch noch durch folgende drei Versuche bestätigt:

Von 99,97% Eisen enthaltendem Elektrolyseisen wurden

1. 0,1887 *g* 2. 0,2404 *g* 3. 0,1670 *g*

genau so behandelt, wie eine dem vorbeschriebenen Siliciumschnellbestimmungsverfahren zu unterwerfende Ferrosiliciumprobe. Erhalten wurde dabei ein gewichtskonstanter Glührückstand im Betrage von

0,2697 *g* 0,3439 *g* 0,2389 *g*,

der, als EisenIII-oxyd betrachtet, einer Eisenmenge von

0,1886 *g* 0,2405 *g* 0,1671 *g*

das sind 100,00% 100,08% 100,08%

der Einwage entsprach.

Der bei der Ausführung des Schnellbestimmungsverfahrens zur Wägung gebrachte Glührückstand kann mithin außer spurenhaften Mengen von EisenIII-phosphat nur EisenIII-oxyd, etwa vorhandenes Siliciumcarbid[2]) sowie die aus den Verunreinigungen des technischen Ferrosiliciums an Mangan und (bei unreinerem Material) an Aluminium, Calcium, Magnesium und Titan entstandenen glühbeständigen Verbindungen enthalten. Die Frage, in welchen Verbindungsformen und in welchem Ausmaß diese Verunreinigungen in dem Glührückstand verbleiben, wurde durch eine Reihe von weiteren Versuchen experimentell geklärt. Sie wurden zur Angleichung an die bei den Siliciumschnellbestimmungen im Ferrosilicium vorliegenden Verhältnisse derart ausgeführt, daß abgewogene Mengen von Elektrolyteisen nach Zugabe kleiner abgewogener Mengen von aluminothermisch hergestelltem, technisch reinem Mangan (mit 97,55% Mangan, 1,39% Eisen und 1,06% Silicium) bzw. von reinstem Aluminiumblech unter Einhaltung der auf Seite 171 und 172 beschriebenen Arbeitsweise durch Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure im Platintiegel gelöst, die Lösungen verlustlos zur Trockne eingedampft und die Trockenrückstände nach vorsichtiger Vorerhitzung 30 Min. lang bei Luftzutritt über der voll aufgedrehten Flamme eines Teclubrenners geglüht wurden. Bei den mit Beimengung von Calcium, Magnesium und Titan vorgenommenen Versuchen wurde, da die beiden erstgenannten Metalle in Fluorwasserstoffsäure unlöslich sind, metallisches Titan aber in genügend

[1]) E. Mitscherlich, Poggendorffs Ann. **15**, 632 (1829); C. Poulenc, Compt. rend. **115**, 944 (1892); Ann. de chim. et de phys. [7] **2**, 58 (1894). — [2]) Diese nach den Literaturangaben von einem Gemisch von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure nicht angreifbare Verbindung war in keiner der von mir untersuchten Ferrosiliciumproben vorhanden.

reinem Zustand nicht zur Verfügung stand, so verfahren, daß zu der fluorwasserstoff-salpetersauren Lösung einer abgewogenen Menge von Elektrolyteisen eine genau abgemessene geringe Menge chemisch reiner Calcium- bzw. Magnesiumnitratlösung von bekanntem Gehalt bzw. eine abgewogene kleine Menge chemisch reinen TitanIV-oxyds hinzugefügt wurde. Dann wurde die durch Calcium- bzw. Magnesiumfluorid weißlich getrübte, die mit TitanIV-oxyd versetzte, nach leichtem Erwärmen völlig klar werdende Lösung wieder verlustlos zur Trockne eingedampft und der Trockenrückstand nach vorsichtiger Vorerhitzung 30 Min. lang bei Luftzutritt stark geglüht. Aus dem Gewicht der Glührückstände ließen sich nach Abzug der darin enthaltenen bekannten Eisenoxydmengen und unter Berücksichtigung der angewendeten Mengen an Zusatzmetallen die Verbindungsformen der letzteren leicht stöchiometrisch ermitteln, in denen sie in den Glührückständen vorlagen.

Zusammenfassend ergab sich aus dieser Versuchsreihe, daß bei Einhaltung der auf Seite 171 und 172 beschriebenen Arbeitsweise im Ferrosilicium enthaltenes Mangan quantitativ als ManganII-ManganIII-oxyd (Mn_3O_4), etwa vorhandenes Aluminium ebenso wie Magnesium quantitativ als Aluminiumoxyd bzw. Magnesiumoxyd, Calcium aber als Calciumfluorid im Glührückstand verbleibt, während etwa vorhandenes Titan sich schon beim Beginn des Glühens zu durchschnittlich 40% als TitanIV-fluorid verflüchtigt und nur zu durchschnittlich 60% in glühbeständiges TitanIV-oxyd übergeht.

Nachdem so das Ausmaß und die Verbindungsform der in dem Glührückstand mit zur Wägung gelangenden Verunreinigungen des Ferrosiliciums festgestellt worden sind, läßt sich die Zulässigkeit der von Lucchèse angegebenen, auf Seite 170 gekennzeichneten vereinfachten Berechnung des Siliciumgehalts aus dem Glührückstandsgewicht an einigen Beispielen rechnerisch nachprüfen.

Bei der Schnellbestimmung des Siliciums unter den mitgeteilten Arbeitsbedingungen würden von einem technisch reinen Ferrosilicium von der angenommenen Zusammensetzung

1.	2.	3.	4.
90,00% Si	75,00% Si	45,00% Si	25,00% Si
9,68% Fe	24,25% Fe	54,20% Fe	73,35% Fe
0,20% Mn	0,50% Mn	0,50% Mn	1,00% Mn
0,03% C	0,10% C	0,15% C	0,50% C
0,04% P	0,10% P	0,10% P	0,10% P
0,05% S	0,05% S	0,05% S	0,05% S
Mengen von			
0,5 *g*	0,4 *g*	0,3 *g*	0,2 *g*

einen gewichtskonstanten Glührückstand ergeben, der nach den Ausführungen auf Seite 172 bis 173 theoretisch enthalten würde

0,0692 *g* Fe_2O_3 0,1387 *g* Fe_2O_3 0,2325 *g* Fe_2O_3 0,2097 *g* Fe_2O_3

0,0014 *g* Mn_3O_4 0,0028 *g* Mn_3O_4 0,0021 *g* Mn_3O_4 0,0028 *g* Mn_3O_4
0,0003 *g* P_2O_5 0,0005 *g* P_2O_5 0,0003 *g* P_2O_5 0,0003 *g* P_2O_5.

Bei der Ermittlung des Siliciumgehalts aus dem Glührückstandsgewicht wird das Gesamtgewicht von ManganII-ManganIII-oxyd und PhosphorV-oxyd mit als EisenIII-oxyd in Rechnung gestellt. Dieser Eisenoxydmenge entspricht eine Eisenmenge von

0,0012*g* 0,0023 *g* 0,0017 *g* 0,0022 *g*;

sie weicht von der Summe der in der Ferrosilicium-Einwage vorhandenen Mengen an Mangan, Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel in Höhe von

0,0016 *g* 0,0030 *g* 0,0024 *g* 0,0033 *g*

nur um — 0,0004 *g* — 0,0007 *g* — 0,0007 *g* — 0,0011 *g* ab.

Das sind so geringfügige Beträge, daß die auf Seite 170 an zweiter Stelle genannte Voraussetzung für die Zulässigkeit der vereinfachten Berechnung des Siliciumgehalts aus dem Glührückstandsgewicht als gegeben angesehen werden kann. Diese Berechnungsart führt hier denn auch zu den hinreichend genauen Siliciumwerten von

90,08% 75,17% 45,24% 25,57%.

Erheblich ungenauere Resultate sind dagegen von vornherein bei der Anwendung der Schnellbestimmungsmethode auf stark verunreinigtes mittel- und hochprozentiges und auf siliciumarmes, kohlenstoffreiches Ferrosilicium sowie auf Silicospiegel zu erwarten. So würden nach diesem Verfahren beispielsweise

5. 0,4 *g* eines sehr unreinen, von mir analysierten Ferrosiliciums mit:	6. 0,2 *g* eines siliciumarmen Ferrosiliciums von der angenommenen Zusammensetzung:	7. 0,3 *g* eines Silicospiegels von der angenommenen Zusammensetzung:
69,25% Si	11,00% Si	15,00% Si
21,01% Fe	84,95% Fe	47,50% Fe
1,90% Mn	1,90% Mn	35,75% Mn
4,84% Al	2,00% C	1,50% C
2,85% Ca	0,10% P	0,20% P
0,37% Mg	0,05% S	0,05% S
0,10% C		
0,21% P		
0,05% S		

einen gewichtskonstanten Glührückstand ergeben, der nach den Ausführungen auf den Seiten 172 bis 173 theoretisch enthalten würde

0,1202 *g* Fe_2O_3	0,2429 *g* Fe_2O_3	0,2037 *g* Fe_2O_3
0,0106 *g* Mn_3O_4	0,0053 *g* Mn_3O_4	0,1489 *g* Mn_3O_4
0,0366 *g* Al_2O_3	0,0002 *g* P_2O_5	0,0007 *g* P_2O_5.
0,0222 *g* CaF_2		
0,0025 *g* MgO		
0,0010 *g* P_2O_5		

Tabelle I.

Nummer der Ferrosiliciumprobe	Genauer Gehalt des Ferrosiliciums an Silicium, Eisen und erheblicheren Verunreinigungen	Nummer der einzelnen Schnellbestimmung	Angewendete Menge des Ferrosiliciums *g*	Menge des gewichtskonstanten Glührückstands *g*	Aus dem Gewicht des Glührückstands nach Seite 170 errechneter Siliciumgehalt %
I	93,46 % Si	1	0,4064	0,0402	93,08
	2,73 % Fe	2	0,5680	0,0552	93,20
	2,33 % Al	3	0,5034	0,0490	93,19
	0,30 % Ti				
II	68,71 % Si	1	0,3378	0,1494	69,06
	28,98 % Fe	2	0,3782	0,1690	68,75
	1,08 % Al	3	0,2600	0,1151	69,04
	0,24 % Mn	4	0,3133	0,1384	69,10
III	53,13 % Si	1	0,3419	0,2281	53,34
	45,25 % Fe	2	0,4155	0,2774	53,31
	1,00 % Al	3	0,2386	0,1610	52,81
	0,13 % Ti	4	0,3977	0,2671	53,03
IV	47,67 % Si				
	51,46 % Fe	1	0,2703	0,2009	48,02
	0,36 % Mn	2	0,2246	0,1666	48,12
	0,14 % Al	3	0,3031	0,2269	47,64
	0,16 % Ca	4	0,2482	0,1856	47,70
	0,05 % Mg				
	0,14 % Ti				
V	45,30 % Si	1	0,2028	0,1593	45,06
	52,28 % Fe	2	0,2402	0,1874	45,43
	1,47 % Mn	3	0,2501	0,1948	45,52
	1,21 % Al				
	0,21 % P				
VI	27,23 % Si	1	0,2793	0,2870	28,13
	72,17 % Fe	2	0,2765	0,2848	27,96
	graphithaltig	3	0,2944	0,3026	28,11
VII	21,96 % Si	1	0,2671	0,2941	22,99
	77,15 % Fe	2	0,2572	0,2831	23,02
	0,34 % Mn	3	0,2698	0,2978	22,80
	ziemlich viel C				
VIII	11,79 % Si	1	0,2649	0,3285	13,27
	84,36 % Fe	2	0,2338	0,2895	13,40
	1,38 % Mn				
	kohlenstoffreich; außer gebundenem Kohlenstoff allein 1,43 % Graphit enthaltend				

Mittelwert aus den Ergebnissen der Einzelbestimmungen %	Absolute Abweichung des Mittelwertes vom tatsächlichen Siliciumgehalt %	Abweichung des Mittelwertes in Prozenten der tatsächlich vorhandenen Siliciummenge %	Spezifisches Gewicht des Ferrosiliciums	Auf Grund des spezifischen Gewichts aus dem Diagramm auf Seite 71 der v. Schwarzschen Dissertation ermittelter Siliciumgehalt %	Absolute Abweichung dieses Wertes vom tatsächlichen Siliciumgehalt %
93,16	— 0,30	— 0,32	—	—	—
68,99	+ 0,28	+ 0,41	3,37	66,0	— 2,71
53,12	— 0,01	— 0,02	4,41	51,9	— 1,23
47,87	+ 0,20	+ 0,42	4,95	45,6	— 2,07
45,34	+ 0,04	+ 0,09	4,94	45,8	+ 0,50
28,07	+ 0,84	+ 3,08	—	—	—
22,94	+ 0,98	+ 4,46	—	—	—
13,34	+ 1,55	+ 13,15	—	—	—

Bei der Ermittlung des Siliciumgehalts aus dem Glührückstandsgewicht wird das Gesamtgewicht der Verunreinigungen des Eisen III-oxyds mit als solches in Rechnung gestellt. Dieser Eisenoxydmenge entspricht eine Eisenmenge von

0,0510 *g* 0,0038 *g* 0,1046 *g*;

sie weicht von der Summe der in der Materialeinwage vorhandenen Mengen an Mangan, Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel und sonstigen Verunreinigungen in Höhe von insgesamt

0,0413 *g* 0,0081 *g* 0,1125 *g*

um + 0,0097 *g* — 0,0043 *g* — 0,0079 *g* ab.

Das sind so erhebliche Beträge, daß die auf Seite 170 an zweiter Stelle genannte Vorbedingung für die Zulässigkeit der vereinfachten Berechnung des Siliciumgehalts aus dem Glührückstandsgewicht nicht mehr als erfüllt angesehen werden kann. Dementsprechend würde diese Berechnungsart hier zu Siliciumwerten führen, die mit

66,24% 13,13% 17,63%

um 3,01% zu niedrig, um 2,13% zu hoch, um 2,63% zu hoch wären.

Mit diesen theoretischen Erwägungen stimmen nun die

Ergebnisse einer größeren Anzahl von Schnellbestimmungen des Siliciums

bestens überein, die in der auf Seite 171 und 172 beschriebenen Art und Weise in verschiedenen Proben technischen Ferrosiliciums ausgeführt wurden. Der Siliciumgehalt der Proben, die mir zum Teil von Herrn M. v. Schwarz freundlichst überlassen wurden, war in allen Fällen nach der Aufschlußmethode genau ermittelt, derjenige an Eisen und etwaigen Verunreinigungen nach den bekannten analytischen Verfahren bestimmt worden.

Die zahlenmäßigen Ergebnisse dieser Schnellbestimmungen sind der Einfachheit und Übersichtlichkeit wegen in Tab. I (S. 176/177) zusammengestellt. Zum Vergleich sind in einigen Fällen auch die Siliciumgehalte, die auf Grund des spezifischen Gewichtes der Ferrosiliciumproben aus dem von M. v. Schwarz[1]) angegebenen Diagramm ermittelt wurden, mit in die Tabelle aufgenommen worden.

Die in der Tabelle angegebenen Mittelwerte aus den unter sich sehr gut übereinstimmenden Ergebnissen der Einzelbestimmungen zeigen, daß die in der beschriebenen Art und Weise in wenigen Stunden durchführbare Schnellbestimmungsmethode bei hoch- und mittelprozentigem Ferrosilicium Siliciumgehalte liefert, deren Genauigkeit nicht nur allen Anforderungen der Praxis vollauf genügt, sondern sogar hinter derjenigen nicht zurücksteht, die nach dem zeitraubenden exakten Aufschlußverfahren zu erzielen ist.

[1]) Dissertation, T. H. München 1912, S. 71.

Nur wenn derartiges Ferrosilicium stark verunreinigt ist und insbesondere viel Aluminium, Calcium oder Magnesium enthält, sind — wie das beispielsweise für das Ferrosilicium 5 auf Seite 175 schon vom theoretischen Standpunkt aus nachgewiesen wurde — größere, auch für Betriebsbestimmungen nicht mehr zulässige negative Abweichungen von dem tatsächlichen Siliciumgehalt zu erwarten. Zwei mit diesem Ferrosilicium praktisch durchgeführte Schnellbestimmungen ergaben denn auch Siliciumwerte von 68,01% bzw. von 68,05%, also Resultate, die um 1,24% bzw. um 1,20% unter dem nach der Aufschlußmethode bestimmten Siliciumgehalt von 69,25% lagen.

Ebenfalls ungenaue, hier aber erheblich zu hohe Ergebnisse werden nach dem Schnellverfahren auch bei seiner Anwendung auf siliciumarmes, kohlenstoffreiches Ferrosilicium oder auf Silicospiegel erhalten. Doch fällt diese Ungenauigkeit für die Bewertung derartigen Materials als Desoxydationsmittel praktisch weniger ins Gewicht, da sie hauptsächlich durch den hohen Gehalt an Kohlenstoff bzw. Mangan bedingt ist, also an Stoffen, die ja ebenfalls reduzierend wirken.

Ein Vergleich der in der Tabelle I (Seite 176/177) zusammengestellten Untersuchungsergebnisse mit den von Lucchèse mitgeteilten, auf Seite 170 angegebenen Resultaten seiner Beleganalysen zeigt weiterhin, daß die Schnellbestimmungsmethode nach der von mir abgeänderten, auf Seite 171 und 172 beschriebenen Arbeitsweise in allen Fällen zu erheblich genaueren Siliciumgehalten führt als nach der ursprünglich von ihm vorgeschriebenen.

Sie ist an Genauigkeit auch der Siliciumschnellbestimmung im Ferrosilicium auf Grund seines spezifischen Gewichts überlegen, die vor ihr allerdings den unbestreitbaren Vorzug besitzt, bei Verwendung der Dichtebestimmungswaage von M. v. Schwarz[1]) oder der von E. Schlumberger[2]) hierzu angegebenen einfachen Vorrichtung ungleich rascher durchführbar zu sein, und die deshalb zur orientierenden Bewertung des Ferrosiliciums bei der Betriebskontrolle und in der zolltechnischen Praxis durchaus empfehlenswert erscheint.

---

[1]) Zentrbl. f. Min. u. Geol. 1910, Nr. 11, S. 447; vgl. diese Ztschrft. **76**, 467 (1929). — [2]) Chem. Ztg. **49**, 914 (1925).

Ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfat bei Anwesenheit einiger störender Kationen.

Von

Margot Goehring und Ilse Darge.

[Eingegangen am 9. November 1942.]

Bei den Verfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure oder des Sulfates, die sich auf die Schwerlöslichkeit des Bariumsulfates gründen, gelingt es bekanntlich nur selten, ganz reines Bariumsulfat auszufällen; die chemischen Vorgänge bei seiner Entstehung führen vielmehr dazu, daß Fällungsmittel und andere Bestandteile der Lösung mitgerissen werden. Von den in der Lösung vorhandenen Kationen werden im allgemeinen besonders solche mit in den Bariumsulfatniederschlag gelangen, deren Sulfate wenig löslich sind[1]). So stört besonders stark $Ca^{\cdot\cdot}$. Bei Anwesenheit von Calcium-Ion erhält man zu niedrige Werte, da mit dem Bariumsulfat auch das leichtere Calciumsulfat ausfällt. Um einen solchen Fehler zu vermeiden, sind verschiedene Arbeitsverfahren vorgeschlagen worden, z. B. Auskochen des Niederschlages mit starker Salzsäure[2]) oder eine besondere Fällungsweise mit Verbesserungswerten von L. W. Winkler[3]). Diese Methoden liefern aber so wenig genaue Werte[4]), daß für anspruchsvollere Analysen empfohlen wird, $Ca^{\cdot\cdot}$ vor der Bariumsulfatfällung mit Natriumcarbonatlösung zu entfernen[3]).

Fast ebenso stark wie Calcium-Ion wirkt EisenIII-Ion auf die Sulfatbestimmung störend. Da aber die Bestimmung von SO_4'' neben $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ für die Kiesanalyse eine erhebliche Bedeutung besitzt, sind zahlreiche Vorschriften zur Entfernung von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ angegeben worden. Sehr genau, aber verhältnismäßig langwierig ist es, das dreiwertige Eisen mit Ammoniak nach G. Lunge[5]) zweimal zu fällen und anschließend das Kompensationsverfahren von E. Hintz und H. Weber[6]) zur Abscheidung des Bariumsulfates zu benutzen. Die Fällung des Eisens mit Natriumcarbonat[7]) bietet demgegenüber keine Vorteile. Schneller kommt man zwar zum Ziel, wenn man Eisenhydroxyd und Bariumsulfat nach F. W. Küster und A. Thiel[8]) gemeinsam fällt; diese Methode hat aber vor allem den

---

[1]) Vgl. Z. Karaoglanov, Ztschrft. f. physik. Chem. A **178**, 143 (1937). — [2]) M. J. van't Kruys, diese Ztschrft. **49**, 393 (1910). — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **30**, 259 (1917); vgl. diese Ztschrft. **57**, 234 (1918). — [4]) I. M. Kolthoff und E. H. Vogelenzang, diese Ztschrft. **58**, 49 (1919). — [5]) Diese Ztschrft. **19**, 419 (1880); vgl. auch Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II. Bd., 1. Teil, S. 470 (1932) — [6]) Diese Ztschrft. **45**, 31 (1906). — [7]) Vgl. Handbuch der analytischen Chemie III, Bd. VIb, in Vorbereitung. — [8]) Ztschrft f. anorg. Chem. **19**, 97 (1899); vgl. diese Ztschrft. **38**, 209 und 352 (1899); Ztschrft. f. anorg. Chem. **21**, 73 (1910).

Nachteil, daß das Bariumsulfat sehr feinkörnig wird und man durch ein dichtes Filter filtrieren muß.

Ähnliche Schwierigkeiten wie bei Anwesenheit von dreiwertigem Eisen beobachtet man auch bei Gegenwart von größeren Mengen Aluminium. Die Sulfatbestimmung wird durch Aluminium-Ionen allerdings viel weniger gestört als durch EisenIII-Ionen.

Erschwert ist die Bestimmung des Sulfates namentlich bei Gegenwart von Chrom. Ein besonderes Interesse hat diese Bestimmung für die Analyse von Verchromungsbädern. Chromat wird man wohl, um SO_4'' mit $Ba^{\cdot\cdot}$ sauber fällen zu können, immer zunächst zu ChromIII-salz reduzieren; denn bei Anwesenheit von CrO_4'' fällt leicht $BaCrO_4$ mit aus. Mit dreiwertigem Chrom bildet Schwefelsäure aber leicht komplexe Sulfatochrom^{III}-salze, die sich mit $Ba^{\cdot\cdot}$ nur schwer vollständig umsetzen. Der Bariumsulfat-Niederschlag ist dann zu leicht und im allgemeinen chromhaltig. Es wird empfohlen, das Bariumsulfat nachträglich zu reinigen, indem man mit Soda schmelzt und das Sulfat im wäßrigen Auszug der Schmelze fällt. Man kann auch das Chrom vor der Sulfatfällung mit Alkalicarbonat oder mit Magnesiumoxyd bzw. -carbonat abscheiden. Diese Verfahren[1]) sind alle recht zeitraubend. Bequemer ist es, das Chrom in stabile Acetat- oder Formiatkomplexe überzuführen. Diese Verfahren sind aber nicht sehr genau, besonders dann nicht, wenn noch andere Kationen zugegen sind, wie es bei der Analyse von gebrauchten Verchromungsbädern der Fall ist; es treten Fehler von 2 bis 3% auf.

Nun erschien es uns möglich, eine Abtrennung der störenden Kationen aus der sulfathaltigen Lösung mit Hilfe von Kunstharzaustauschern[2]) („Wofatiten") zu erzielen. Besonders geeignet dafür erschienen Harze, die selbst stark sauer sind infolge ihres Gehaltes an aromatischen Kernsulfosäuregruppen und daher Metall-Ionen gegen Wasserstoff-Ionen austauschen können; z. B.:

$$CaSO_4 + H_2\text{-Austauscher} \rightleftarrows H_2SO_4 + Ca\text{-Austauscher}.$$

Zu den Versuchen verwendeten wir ein KS-Harz, das uns die I. G. Farbenindustrie A. G. liebenswürdigerweise überlassen hatte. Es zeigte sich, daß es gelingt, Sulfatlösungen von störenden Kationen vollständig zu befreien, indem man sie über den Harzaustauscher filtriert, vorausgesetzt, daß die Lösung nicht zu stark sauer ist (p_H-Wert mindestens 1,5). SO_4'' wird von dem Austauscher in solchen Mengen, die von den üblichen Analysenmethoden noch erfaßt werden, nicht zurückgehalten. Das Verfahren hat den Vorteil, daß bei ausreichender Genauigkeit die Trennung sehr schnell und bequem durchzuführen ist.

[1]) Vgl. Handbuch der analytischen Chemie III, Bd. VIb, in Vorbereitung. — [2]) Zur Herstellung und Anwendung dieser Stoffe vgl. R. Grießbach, Beihefte zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker Nr. 31 (im Auszug: Angew. Chem. 52, 215 (1939).

Arbeitsvorschriften.

1. Vorbereitung des Wofatitfilters.

In ein zylindrisches Rohr von etwa 2 *cm* Durchmesser und 20 *cm* Höhe, das oben trichterförmig erweitert und unten mit einer Glasfritte G1 versehen ist, bringt man eine 9—10 *cm* hohe Schicht von Wofatit KS. Das Harz wird zunächst mit 2 n-Salzsäure und dann mit Wasser gründlich ausgewaschen. Das Waschwasser soll zum Schluß salzfrei und neutral ablaufen.

Zur Wiederbelebung eines mit Kationen beladenen Wofatits gießt man so lange 2 n-Salzsäure durch das Filter, bis die Säure frei von Metall-Ionen abläuft. Dann spült man mit Wasser nach, bis die durchlaufende Waschflüssigkeit neutral reagiert.

2. Trennung von SO_4'' und $Ca^{..}$.

Die Lösung wird mit Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert und dann mit einem Tropfen 0,1 n-Salzsäure wieder angesäuert. Man gießt die Flüssigkeit durch das Wofatitfilter und spült mit je 15 *ccm* Wasser so lange nach, bis die Waschflüssigkeit neutral abläuft. Zum Spülen genügen im allgemeinen 80—150 *ccm* Wasser. Die Lösung, deren Volumen 250 bis 400 *ccm* beträgt, wird nun zum Sieden erhitzt. Man fällt unter gutem Umrühren in der Hitze das Bariumsulfat, indem man langsam 5 *ccm* einer 20%igen Lösung von $BaCl_2 . 2 H_2O$ eintropft. Den Niederschlag läßt man etwa 2 Stdn. absitzen. Dann sammelt man das Bariumsulfat auf einem Filter und wäscht es mit heißem Wasser aus, bis in der Waschflüssigkeit kein Cl' mehr nachzuweisen ist. Das Bariumsulfat wird wie üblich geglüht und gewogen.

Bei unseren Versuchen hielt die Wofatitschicht 150 *mg* Ca in 25 bis 50 *ccm* Lösung ohne weiteres zurück. Ist mehr Calcium vorhanden, so vergrößert man zweckmäßig die Schichthöhe des Harzes auf 15 *cm*.

Die Arbeitsvorschrift läßt sich ohne Abänderung auch anwenden zur Trennung von SO_4'' und $K^{.}$, das in größeren Konzentrationen ohne vorherige Abtrennung die Sulfatbestimmung stört.

3. Trennung von SO_4'' und $Fe^{...}$ bzw. $Al^{...}$ oder $Cr^{...}$.

Man versetzt die Lösung mit so viel Ammoniak, daß eben ein Hydroxydniederschlag auftritt, und bringt diesen dann durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure eben wieder in Lösung. Im übrigen verfährt man nach der unter 2 gegebenen Arbeitsvorschrift. Sollte nach dem Durchgießen durch das Wofatitfilter eine chromhaltige Lösung noch grün oder violett ablaufen, so neutralisiert man die Lösung wieder weitgehend durch Ammoniak und gießt sie durch ein zweites Wofatitfilter.

Die Wofatitschicht reichte bei unseren Versuchen aus, um 100 *mg* Fe, 100 *mg* Al und etwa 80 *mg* Cr bei einmaliger Filtration von 50—100 *ccm* Flüssigkeit zurückzuhalten. Es empfiehlt sich, wenn eisensalzhaltige Lösungen vorliegen, 1 Tropfen 0,1 n-Ammoniumrhodanidlösung zuzusetzen und darauf zu achten, daß die Flüssigkeit völlig farblos abläuft.

Versuchsergebnisse.

Tabelle I zeigt das Ergebnis von Versuchen zur Bestimmung von Sulfat neben Calcium-Ion. Trennt man das Calcium nicht ab, so fallen die Sulfatwerte viel zu niedrig aus. Nach der Trennung mit Wofatit erhält man ausreichend genaue Werte.

Tabelle I.
Bestimmung von SO_4'' neben $Ca^{..}$.
Angewendet: 96,30 *mg* SO_4'', entsprechend 0,2340 *g* $BaSO_4$.

Angewendet *mg* $Ca^{..}$	Ohne Trennung gefunden *g* $BaSO_4$	Ohne Trennung Fehler %	Nach Trennung mit KS-Harz gefunden *g* $BaSO_4$	Nach Trennung mit KS-Harz Fehler %
50,0	0,2271	— 2,95	0,2345	+ 0,21
70,0	0,2259	— 3,46	0,2338	— 0,08
100,0	0,2234	— 4,53	0,2335	— 0,21
150,0	0,2101	— 10,21	0,2338	— 0,08

Die Tabellen II und III enthalten das Ergebnis von Sulfatbestimmungen bei Gegenwart von so viel dreiwertigem Eisen, wie es bei Eisenkiesanalysen vorhanden sein kann. Auch hier liefert das Trennungsverfahren gute Werte, während sonst $Fe^{...}$ größere Fehler verursacht.

Tabelle II.
Bestimmung von SO_4'' neben $Fe^{...}$.
Angewendet: 96,30 *mg* SO_4'', entsprechend 0,2340 *g* $BaSO_4$.

Angewendet *mg* Fe	Ohne Trennung gefunden *g* $BaSO_4$*)	Ohne Trennung Fehler %	Nach Trennung mit KS-Harz gefunden *g* $BaSO_4$	Nach Trennung mit KS-Harz Fehler %
20,5	0,2330	— 0,43	0,2342	+ 0,09
40,9	0,2328	— 0,51	0,2337	— 0,13
71,5	0,2361	+ 0,90	0,2342	+ 0,09
102,2	0,2357	+ 0,73	0,2342	+ 0,09

*) Das Bariumsulfat ist gelbrot gefärbt.

Tabelle III.
Bestimmung von SO_4'' neben $Fe^{...}$.
Angewendet: 102,2 *mg* Fe.

Dem angewendeten SO_4 entsprechen *g* $BaSO_4$	Nach Trennung mit KS-Harz gefunden *g* $BaSO_4$	Nach Trennung mit KS-Harz Fehler %
0,5850	0,5840	— 0,17
0,4680	0,4668	— 0,26
0,3510	0,3515	+ 0,14
0,2340	0,2338	— 0,09

Daß das Trennungsverfahren bei Anwesenheit von $Al^{\cdots}$ unter Umständen zweckmäßig sein kann, zeigt Tabelle IV.

Tabelle IV.
Bestimmung von SO_4'' neben $Al^{\cdots}$.
Angewendet: 96,30 *mg* SO_4, entsprechend 0,2340 *g* $BaSO_4$.

Angewendet *mg* Al	Ohne Trennung gefunden *g* $BaSO_4$	Ohne Trennung Fehler %	Nach Trennung mit KS-Harz gefunden *g* $BaSO_4$	Nach Trennung mit KS-Harz Fehler %
20,0	0,2346	+ 0,26	0,2343	+ 0,13
40,0	0,2343	+ 0,13	0,2343	+ 0,13
100,0	0,2360	+ 0,85	0,2344	+ 0,17

Tabelle V enthält die Ergebnisse der Versuche, die bei Gegenwart von $Cr^{\cdots}$ durchgeführt wurden. Wenn SO_4'' aus chromhaltiger Lösung gefällt worden war, sah das gefällte Bariumsulfat stets grünlich aus und die Auswage war erheblich niedriger, als zu erwarten war. Nach der Trennung mit dem Wofatitfilter erhält man rein weißes Bariumsulfat; die Ergebnisse der Analysen sind hinreichend genau.

Tabelle V.
Bestimmung von SO_4'' neben $Cr^{\cdots}$.

Angewendet *mg* Cr	Angewendet SO_4, entsprechend *g* $BaSO_4$	Ohne Trennung gefunden *g* $BaSO_4$	Ohne Trennung Fehler %	Nach Trennung mit KS-Harz gefunden *g* $BaSO_4$	Nach Trennung mit KS-Harz Fehler %
37,9	0,4680	0,3955	— 15,5	0,4675	— 0,11
37,9	0,2340	0,1682	— 28,1	0,2340	± 0,00
75,8	0,4680	0,3976	— 15,1	0,4666	— 0,30
75,8	0,2340	0,1756	— 24,9	0,2347	+ 0,30
113,7	0,2340	0,1780	— 24,0	0,2340	± 0,00
189,5	0,2340	0,1629	— 30,4	0,2345	+ 0,21

Durch Filtrieren über den KS-Harzaustauscher lassen sich außer $Ca^{\cdot\cdot}$ auch andere zweiwertige Ionen wie z. B. $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$ zurückhalten. Da diese Ionen aber die Sulfatbestimmung kaum stören, braucht man, wenn nur diese Kationen vorhanden sind, eine besondere Trennung von SO_4'' nicht vorzunehmen. Eine Trennung von Sulfat und Wismut bzw. Antimon gelingt mit dem Harzaustauscher nicht, da $Bi^{\cdots}$ bzw. $Sb^{\cdots}$ nur dann in Lösung zu halten ist, wenn die Flüssigkeit so stark sauer ist, daß der Harzaustauscher daraus keine Kationen aufnimmt.

Halle (Saale), Chemisches Institut der Universität, Anorganische Abteilung.

Nachweis von wenig Nickel neben viel Kobalt.

Von

Dr. Hans Schneider.

Chemisches Laboratorium der Staatlichen Ingenieurschule Essen.

[Eingegangen am 27. Oktober 1942.]

In der qualitativen Analyse wird dieser Nachweis dadurch erschwert, daß Kobalt-Ion entweder durch Zugabe von Kaliumnitrit und Essigsäure ausgefällt oder durch Dimethylglyoxim komplex gebunden werden muß, ehe Nickel-Ion durch dieses Reagens gefällt werden kann. Das bedingt einen großen Verbrauch von Dimethylglyoxim und erschwert die Erkennung von Ni-Ion ferner dadurch, daß der Glyoxim-Kobalt-Komplex eine rotgefärbte Lösung bildet, in der kleine Ni-Mengen schlecht zu erkennen sind.

Wir haben eine Trennungsart gefunden, die sehr rasch auszuführen ist und nur wenig Material erfordert. Im Rahmen des qualitativen Trennungsgangs arbeitet man wie folgt: NiS und CoS werden in einigen Tropfen Königswasser gelöst, die Lösung wird etwas verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird mit Natronlauge kräftig alkalisch gemacht und mit einem Überschuß von Bromwasser oder Hypochlorit oxydiert. Bei Zimmertemperatur wird dann mit NH_4Cl und NH_4OH versetzt und die Lösung einige Minuten geschüttelt. Dabei löst sich das Nickeltrihydroxyd rasch auf zu Tetramin-NiII-salz. Nach dem Filtrieren deutet ein schwarzer Rückstand auf Co hin. Die Prüfung erfolgt mit der Phosphorsalzperle. Das Filtrat wird heiß mit 1 Tropfen Dimethylglyoximlösung versetzt zur Prüfung auf Nickel. Dieses ist so noch bequem neben der 100fachen Menge Co nachzuweisen.

Über die Löslichkeitsverhältnisse von $Ni(OH)_3$ und $Co(OH)_3$, die hier zur Trennung der beiden Metalle benutzt werden, ist schon früher von anderer Seite berichtet worden, so z. B. in der 17. Auflage der Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse von C. R. Fresenius, S. 212 und 218 (1919).

Die Beständigkeit von $Co(OH)_3$ gegenüber verdünntem Ammoniak ist theoretisch merkwürdig, weil das Kobalt in seinen Komplexen vorwiegend dreiwertig auftritt und deshalb eine Reaktion mit Ammoniak zu erwarten war.

Es ist noch zu untersuchen, ob sich diese Methode für quantitative Trennungen anwenden läßt.

Antimonbestimmung.

Von

F. Halla und **K. Castelliz.**

[Eingegangen am 11. November 1942.]

Die Auswägung des Antimonsulfids läßt sich auf folgende Weise umgehen und in eine maßanalytische Bestimmung von dreiwertigem Antimon verwandeln:

Man sammelt das Sulfid in einem (nicht gewogenen) Goochtiegel mit Siebeinlage und Asbestbelag, bringt nach dem Trocknen letzteren samt dem Niederschlag (allenfalls auch den ganzen Tiegel, wenn dieser klein genug dimensioniert war) in einen Kjeldahlkolben und kocht mit etwa 10 *ccm* konz. Schwefelsäure[1]) bis zur vollständigen Auflösung des Niederschlags. Nach dem Abkühlen kann man der Sicherheit der Reduktion halber eine Messerspitze Natriumsulfit zusetzen. Man verdünnt dann den Kolbeninhalt mit 50 *ccm* Salzsäure (1:5), kocht zur Vertreibung von SO_2 und titriert in üblicher Weise mit 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung. Mitschleppen von absublimiertem Schwefel ist zu vermeiden.

Es ist auch möglich, den Niederschlag auf einem Papierfilter zu sammeln und ihn nach einigem Trocknen samt diesem mit der Schwefelsäure zu behandeln. Es dauert dann nur entsprechend länger, bis die Säure wieder hell geworden ist.

Vielleicht ist diese naheliegende Variante bereits beschrieben. In den neueren Sammelwerken findet sie sich nicht. Sie wurde im Zuge einer von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützten Arbeit erprobt. Der ersteren sei für die Bereitstellung der Mittel gedankt.

Wien, Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule, Röntgenabteilung.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

K. Fresenius.

Viscositätsmessung. Über Viscositätsmessung, und zwar über Capillarviscosimeter berichtet W. Philippoff[2]), indem er eingehend die Literatur über Durchführung der Messung, Größe der zulässigen Fehler und Ausbildung der verschiedenen Apparate bespricht.

---

[1]) Man benutzt diese zweckmäßig zum Entfernen der Niederschlagsreste aus dem Tiegel, den man hierzu auf den Kolbenhals setzt und dessen benetzte Wand mittels Glasstabs abgerieben wird; die Spülflüssigkeit fließt durch den Siebboden in den Kolben ab. — [2]) Arch. f. techn. Messen (ATM) **69**, T 34 (1937).

In einer weiteren Arbeit erörtert W. Philippoff[1]) sodann die Fallkörperviscosimeter.

Ein thermostatisches Bad für Viscositätsbestimmungen bei niedriger Temperatur beschreiben E. L. Baldeschwieler und L. Z. Wilcox[2]). Die Apparatur besteht aus drei Teilen, der Kühlschlange mit Kühlbad, dem Thermostaten und dem Viscosimeter mit Bad. Die Kühlschlange besteht aus einer Kupferschlange, die in ein hölzernes Bad eingesetzt ist, das mit Alkohol gefüllt ist und durch gelegentlichen Zusatz von festem Kohlendioxyd auf der gewünschten Temperatur gehalten wird. Diese Kühlschlange ist mit der Kühlschlange eines Ultrathermostaten nach F. Höppler[3]) mit Pumpe und Rührwerk verbunden, dessen Füllflüssigkeit (eine passende Alkohol-Wasser-Mischung) mittels einer kleinen Zentrifugalpumpe in Umlauf gesetzt wird. Das Bad für das Viscosimeter ist ein unversilbertes Dewargefäß von 10 *l* Fassungsraum, das mit einem gefalzten Hartgummideckel und außerdem noch mit einer Messingplatte bedeckt ist, die mittels Stangen und Bolzen festgehalten wird. Einen dichten Schluß erhält man durch Einlegen eines Gummiringes in die Rinne des Hartgummideckels. Der Messingdeckel ist mit einer spitz zulaufenden Öffnung versehen, durch die ein Viscosimeter nach L. Ubbelohde eingesetzt ist, das durch einen Gummistopfen gehalten wird. Das Viscosimeter ist nach den A.S.T.M.-Vorschriften geeicht. Bäder und Leitungen sind sorgfältig mit Kork isoliert, um der Verdichtung von Feuchtigkeit vorzubeugen. — Das Kugelfallviscosimeter nach F. Höppler (a. a. O.) kann wegen Reifbildung auf der Oberfläche des äußeren Mantels nicht für Temperaturen benutzt werden, die wesentlich unter 0° C liegen. — Um eine Bestimmung auszuführen, füllt man das erste Bad entweder mit Alkohol oder Aceton (auch Isopropylalkohol ist sehr geeignet) und führt eine passende Alkohol-Wasser-Mischung durch den dafür vorgesehenen Hahn in das Kühlsystem der beiden anderen Bäder ein. Der Gefrierpunkt der Alkohol-Wasser-Mischung muß wenigstens 20° C unter der gewünschten Viscositätstemperatur liegen. Man setzt dann das Viscosimeter in das dritte Bad ein, schaltet den Thermostaten ein und läßt die beiden Zirkulationspumpen laufen. Man kühlt dann die Alkoholfüllung im ersten Bad durch Zusatz von festem Kohlendioxyd rasch bis zur gewünschten Temperatur; im allgemeinen muß man die Kühltemperatur um 8—10° C unter der im Viscosimeterbad erwünschten Temperatur halten, um die beste thermostatische Kontrolle mit dem Höppler-Apparat zu bekommen. Man kann das erreichen, indem man den Kohlendioxydzusatz entsprechend verändert. Noch genauer gelingt die Einstellung, wenn man mit Hilfe von Hähnen in den Umlaufsleitungen die Umlaufsgeschwindigkeit regelt. Man kann so den Thermostaten auf eine Genauigkeit von $\pm 0{,}03^{\circ}$ C im Viscosimeterbad einstellen. Gewöhnlich ist der Thermostat mit einem Quecksilberregulator für Temperaturen bis zu —25° C versehen. Für tiefere Temperaturen haben die Verfasser diesen Quecksilber-

[1]) Arch. f. techn. Messen **65**, T 147 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 221 (1939). — [3]) Brennstoffchemie **14**, 234 (1933). Ztschrft. techn. Phys. **14**, 165 (1933).

kontrollapparat durch einen Metallthermostaten nach Burling ersetzt, der an das Bad nach F. Höppler angeschlossen ist; mit diesem kann man Thermostatentemperaturen bis zu -52^0 C herunter innerhalb $\pm 0{,}03^0$ C stundenlang ohne Schwierigkeit aufrecht erhalten. K. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Reissner. Lina Keil. K. Fresenius. Edith Kroupa.

Edelmetalle. Mit der Salpetersäurescheidung von Probierkörnern, die außer Silber und Gold noch Platinmetalle enthalten, befaßten sich eingehend J. Seath und F. E. Beamish[1]). Das Edelmetallkorn, so wie es bei der Analyse edelmetallhaltiger Erze nach der Kupellation vorliegt, stellt oft eine komplizierte Legierung sämtlicher Edelmetalle einschließlich des Platins und der Platinoide dar. Es sollte nun geprüft werden, wie sich die Anwesenheit des Goldes sowie der übrigen Platinmetalle im Korn auf die Auflösung des Platins bzw. des Palladiums bei der Scheidung mit Salpetersäure auswirkte. Die Verfasser stellten zu diesem Zweck synthetische Edelmetallkörner her, die sie dann einer einmaligen bzw. wiederholten Scheidung unterwarfen. Die Art, wie sie hierbei vorgingen, sei im nachfolgenden kurz beschrieben:

Die Einwagen an den einzelnen Edelmetallen in Form von Metallschwämmchen von spektrographischer Reinheit wurden zusammen in eine Bleifolie von rund 25 *g* Gewicht eingewickelt; das so erhaltene Päckchen wurde in einer Preßform bei einem Druck von 100 *kg/qcm* zusammengepreßt. Das Abtreiben erfolgte dann bei einer Kapellentemperatur von $900^0 \pm 25^0$ C. Zwecks Entfernung des letzten Bleirückhaltes wurde das bereits geblickte Korn noch etwa 2 Min. lang in der Muffel belassen. Das Gewichtsverhältnis zwischen dem Silber einerseits und der Summe der übrigen Edelmetalle andererseits im Korn lag bei sämtlichen Versuchen zwischen den Grenzen 14:1 und 15:1. Die abgeblickten Körner wurden nun mit verdünnter Essigsäure gereinigt und hierauf 3mal hintereinander, und zwar zuerst mit 25 *ccm* verdünnter Salpetersäure (1:4), dann mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (1:1) und schließlich mit Salpetersäure (2:1) behandelt. Die erhaltenen Säureauszüge wurden vereinigt und auf dem Wasserbad auf ein Volumen von etwa 10 *ccm* eingeengt. Nach Verdünnen auf 100 *ccm* filtrierte man und fällte das Silber durch Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure aus. Nun wurde über Nacht absitzen gelassen und hernach filtriert. Niederschlag samt Filter erhitzte man sodann zusammen mit 20 *ccm* konz. Schwefelsäure unter 3maliger Zugabe von je 10 *ccm* konz. Salpetersäure. Dadurch gelang es, die gesamte organische Substanz zu zerstören, während das Silberchlorid quantitativ in Sulfat umgewandelt wurde. Man dampfte hierauf bis fast zur Trockne ein, nahm den Rückstand in 100 *ccm* heißem Wasser auf und

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 639 (1938).

wiederholte die Silberchloridfällung nochmals. Das gereinigte Silberchlorid wurde in einem A_2-Filtertiegel gesammelt und wie üblich nach dem Trocknen bei 140° C zur Wägung gebracht.

Die beiden Filtrate der Silberfällung wurden vereinigt und auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne eingedampft. Der feuchte Rückstand wurde 3mal mit konz. Salzsäure abgeraucht und schließlich mit 50 *ccm* Wasser aufgenommen. Der p_H-Wert der Lösung wurde dann mit einer 10%igen filtrierten Natriumhydrogencarbonatlösung unter Verwendung von Bromphenolblau als Indikator auf 4 eingestellt. Nach Zugabe von 2 *ccm* einer 10%igen filtrierten Natriumbromatlösung wurde 15 Min. lang gekocht, um das Platin vollständig in die höhere Oxydationsstufe überzuführen. Nun wurde die Lösung gegen Bromkresolpurpur auf den p_H-Wert 6 eingestellt und die Ausfällung der Dioxyde von Palladium, Rhodium usw. zusammen mit den Hydroxyden von Eisen, Blei usw. bewerkstelligt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und in 4 *ccm* heißer, im Verhältnis 1:1 verdünnter Salzsäure wieder aufgelöst. Die Fällung der Dioxyde wurde dann genau wie oben ein zweites Mal durchgeführt, so daß nunmehr alles Platin sich im Filtrat befand. Der Niederschlag selbst wurde zur späteren Bestimmung des Palladiums einstweilen beiseite gestellt. Die beiden Filtrate wurden vereinigt und auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne eingedampft. Durch mehrmalige Zusätze von konz. Salzsäure wurde das überschüssige Natriumbromat zerstört. Nun nahm man den Rückstand mit etwa 150 *ccm* Wasser auf, stellte den p_H-Wert der Lösung auf 8 ein und kochte auf. So gelang es, die noch in Lösung verbliebenen Mengen an unedlen Metallen wie Blei und Eisen zur restlosen Abscheidung zu bringen. Nach Filtration und Einstellung auf den p_H-Wert 6 wurde die Abscheidung des Platins durch einstündiges Kochen unter Zusatz von Natriumformiat vorgenommen. Das abgeschiedene Metall wurde auf einem Filter gesammelt, zuerst mit 0,01 n-Salzsäure und zum Schluß mit einer 1%igen Ammoniumchloridlösung gewaschen. Nach Veraschen in einem 5 *ccm*-Porzellantiegel und Glühen wurde als Metall ausgewogen.

Der Dioxydniederschlag, der auch die Hydroxyde der unedlen Metalle enthielt, wurde zwecks Bestimmung des Palladiums in 4 *ccm* heißer, im Verhältnis 1:1 verdünnter Salzsäure wieder aufgelöst. Nach Verdünnen auf etwa 100 *ccm* erfolgte die Fällung des Palladiums mit Dimethylglyoxim. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, gewaschen und samt dem Filter in einem 15 *ccm*-Porzellantiegel naß verascht. Schließlich wurde im Wasserstoffstrom geglüht, im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen und als Palladiummetall ausgewogen.

Auf diese Weise wurden die Platin- und Palladiummengen ermittelt, die bereits bei der ersten Salpetersäurescheidung in Lösung gegangen waren. Die Scheidungsrückstände jedoch wurden abermals inquartiert (im Verhältnis 15:1), kupelliert und die neuerdings erhaltenen Körner abermals der Scheidung mit Salpetersäure unterworfen. Anschließend bestimmte man in den Säureauszügen in gleicher Weise wie oben die ausgebrachten Platin- und Palladiummengen. Bei der Mehrzahl der Versuche

wurde das Inquartieren, Kupellieren und Scheiden sogar noch ein drittes Mal wiederholt. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Zahlentafel (S. 191) in übersichtlicher Weise zusammengestellt. Die Kupellationsverluste an Silber sind jedoch darin nicht aufgenommen; sie bewegen sich innerhalb der üblichen Grenzen und übersteigen im allgemeinen nicht den Wert von 5%.

Aus den obigen Zahlenwerten ergeben sich einige Erkenntnisse bzw. Bestätigungen von bereits bekannten Erscheinungen. Wenn ein nur aus Silber und Platin bestehendes Korn der obigen Zusammensetzung geschieden wird, so gelingt es erst durch 3malige Scheidung, das Platin restlos herauszuziehen. Ist jedoch gleichzeitig auch Gold beilegiert, so wird die Auflösung des Platins wesentlich erleichtert, und zwar steigt der fördernde Einfluß mit der zulegierten Goldmenge. Enthält ein Edelmetallkorn außer Platin auch Palladium, so begünstigt auch dieses die Auflösung des Platins, jedoch anscheinend nur dann, wenn der Palladiumgehalt das Mengenverhältnis Pd : Pt = 1 : 1 nicht übersteigt. Die übrigen Platinmetalle Iridium, Rhodium und Ruthenium üben eine offensichtliche Schutzwirkung auf das Platin aus, und es wird in den meisten Fällen auch bei 3maliger Scheidung kaum gelingen, das Platin restlos herauszulösen.

Die Auflösung des Palladiums aus Edelmetallkörnern geht, wie seit langem bekannt, wesentlich leichter und vollständiger vor sich. Silberkörner, die nur Palladium enthalten, geben schon bei 1maliger Scheidung mit Salpetersäure ihr gesamtes Palladium ab. Gold übt, wie zu erwarten, keine Schutzwirkung auf das Palladium aus. Eine, wenn auch geringe Schutzwirkung scheint hingegen vom Platin auszugehen. Deutlich ist wieder die schützende Wirkung von seiten der Metalle Iridium, Rhodium und Ruthenium.

Zum Schluß seien noch zwei Testanalysen synthetischer Edelmetallkörner von einer Zusammensetzung erwähnt, wie sie bei Edelmetallanalysen von Erzen oft vorzukommen pflegen. Im ersten Fall enthielt das Korn: 550 *mg* Ag, 15,0 *mg* Au, 15,0 *mg* Pt, 15,0 *mg* Pd, je 1,0 *mg* von Ir, Rh und Ru. Im zweiten Falle setzte sich das Korn zusammen aus: 430 *mg* Ag, 30,0 *mg* Au, 15,0 *mg* Pt, 5,0 *mg* Pd und je 0,5 *mg* von Ir, Rh und Ru. Die Scheidungsflüssigkeit nach 1maliger Scheidung enthielt beim ersten Versuch 8,6 *mg* Pt und 14,8 *mg* Pd, beim zweiten Versuch 7,6 *mg* Pt und 5,0 *mg* Pd.

Die Umfällung von Silberrhodanid mittels Natriumchlorids war für H. R. Curtman und Wm. Primak[1]) der Gegenstand einer genauen Untersuchung. Es ist seit längerem bekannt[2]), daß man durch Kochen eines Niederschlages, bestehend aus einem Gemisch von Silberjodid und Silberrhodanid, mit einer 5%igen Natriumchloridlösung das Silberrhodanid zum größten Teil in Silberchlorid umwandeln kann. Dieser Austausch der Anionen tritt beim Silberjodid nicht ein, und es

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 323 (1938). — [2]) L. J. Curtman und B. R. Harris, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 2622 (1916).

Zahlentafel.

Nr.	Angewendete Pt-Menge mg	Angewendete Pd-Menge mg	Zugesetzte Menge anderer Edelmetalle mg	1. Scheidung: In Lösung befindliche Pt-Menge mg	1. Scheidung: In Lösung befindliche Pd-Menge mg	2. Scheidung: In Lösung befindliche Pt-Menge mg	2. Scheidung: In Lösung befindliche Pd-Menge mg	3. Scheidung: In Lösung befindliche Pt-Menge mg	3. Scheidung: In Lösung befindliche Pd-Menge mg	Insgesamt: In Lösung gegangene Pt-Menge mg	Insgesamt: In Lösung gegangene Pd-Menge mg
6, 11*)	15,0	—	—	6,9	—	5,0	—	2,7	—	14,6	—
10	15,0	—	2,0 Au	9,4	—	3,7	—	1,0	—	14,1	—
9, 16	„	—	15,0 „	12,5	—	2,3	—	0	—	14,8	—
1, 12	„	—	30,0 „	13,0	—	1,9	—	—	—	14,9	—
5	15,0	2,0	—	9,5	1,5	3,2	0,5	2,2	0	14,9	2,0
7	„	15,0	—	10,7	13,9	3,6	1,0	0,7	0	15,0	14,9
8	„	30,0	—	7,1	28,6	4,7	1,2	1,8	0	13,6	29,8
2	15,0	—	2,0 Ru	6,3	—	5,4	—	3,4	—	15,1	—
15	„	—	15,0 „	5,1	—	Keine weitere Scheidung durchgeführt.					
3	15,0	—	2,0 Rh	7,9	—	4,3	—	0,1	—	12,3	—
14	„	—	15,0 „	3,8	—	Keine weitere Scheidung durchgeführt.					
4	15,0	—	2,0 Ir	8,6	—	4,0	—	0	—	12,6	—
13	„	—	15,0 „	5,6	—	Keine weitere Scheidung durchgeführt.					
6a †)	—	15,0	—	—	15,0	Bei diesen Versuchen wurde keine weitere Scheidung durchgeführt.					
4a	—	15,0	15,0 Au	—	15,0						
5a	—	„	30,0 „	—	15,1						
1a	—	15,0	15,0 Rh	—	12,8						
2a	—	„	15,0 Ir	—	12,6						
3a	—	„	15,0 Ru	—	13,5						

*) Bei den mit 2 Nummern bezeichneten Versuchen handelt es sich um die Zusammenziehung je zweier, gleich angesetzter Versuche. Die Zahlenwerte wurden durch einfache Mittelung der beiden zugehörigen Zahlenwerte aus der Originalarbeit errechnet (R. R.).

†) Die mit dem Buchstaben a bezeichneten Versuche entstammen einer anderen Versuchsreihe (R. R.).

gründet sich auf diesem verschiedenen Verhalten der beiden Silberfällungen ein Nachweis von Rhodanid neben Jodid. Ziel der vorliegenden Arbeit war nun, für den Umfällungsvorgang von Silberrhodanid in Chlorid jene Bedingungen aufzufinden, bei denen die Umwandlung eine möglichst quantitative ist. Die Verfasser verfuhren zu diesem Zweck wie folgt:

10 *ccm* einer 0,25 n-Silbernitratlösung wurden mit 3 *ccm* konz. Salpetersäure angesäuert und auf 50 *ccm* verdünnt. Nach Zugabe eines abgemessenen Volumens einer gestellten Kaliumrhodanidlösung (10 *ccm* entsprechen etwa 100 *mg* CNS′-Ion) wurde die Fällung des Silberrhodanids wie üblich vorgenommen. Den silberfrei gewaschenen Niederschlag brachte man mitsamt dem Filter in ein Becherglas und fügte eine abgemessene Menge an m-Natriumchloridlösung hinzu. Es wurde eine bestimmte Zeit lang gekocht und sofort filtriert und gewaschen. In den vereinigten Filtraten und Waschwässern wurde schließlich das Rhodanid durch Fällung als KupferI-rhodanid, Wiederauflösen und jodometrische Titration bestimmt. Die dazu benutzte Natriumthiosulfatlösung wurde wie folgt gestellt: 10 *ccm* der bereits genannten Kaliumrhodanidlösung wurden mit 60 *ccm* der m-Natriumchloridlösung versetzt, das Ganze ebenso lang wie beim eigentlichen Versuch gekocht (gleiche Bedingungen!) und schließlich die jodometrische Titration wie oben durchgeführt. Diese so erhaltenen Blindwerte wurden mit den zugehörigen Versuchswerten in Beziehung gesetzt; daraus wurde der Grad der Umwandlung berechnet.

Die Verfasser fanden, daß zur Umwandlung von bis zu 100 *mg* CNS′-Ion, vorliegend als Silberrhodanid, mindestens 60 *ccm* einer m-Natriumchloridlösung angewendet werden müssen. Die Zeit des Kochens mit der Natriumchloridlösung darf nicht weniger als 5 Min. betragen. Unter solchen Bedingungen gelingt es, annähernd 95% des Silberrhodanids in Chlorid umzufällen. Für größere Rhodanidmengen muß wegen Übersättigung der Lösung an CNS′-Ionen ein größeres Umfällungsvolumen gewählt werden. R. Reissner.

Ein elektrisches Verfahren zur Bestimmung von Magnesium in Dolomiten beschreiben R. Fouquet und L. Capdecomme[1]), bei dem sie sich der großen Löslichkeit von Magnesiumsulfat und der sehr geringen Löslichkeit von Calciumsulfat, bedienen. Ungefähr 5 *g* des Dolomits werden mit 50 *ccm* Schwefelsäure behandelt, die aus 1 Teil Schwefelsäure und 100 Teilen Wasser besteht. Durch die Behandlung mit Schwefelsäure gehen Calcium- und Magnesiumcarbonat in die entsprechenden Sulfate über. Nach 20 Min. langem Kochen fügt man 5 *g* Calciumcarbonat zur Neutralisation hinzu und erhitzt nochmals 5 Min. lang. Dann wird mit Wasser auf 500 *ccm* aufgefüllt. Calciumsulfat und der größte Teil von Calciumcarbonat sind im Niederschlag, während Magnesiumsulfat in Lösung bleibt. Der Niederschlag besteht aus Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Kieselsäure und aus Eisen- und Aluminiumsalzen. Die Flüssigkeit ist nun an Calciumsulfat gesättigt und enthält eine dem Magnesiumgehalt des untersuchten Dolomits proportionale Menge Magnesiumsulfat.

[1]) Compt. rend. **211**, 652 (1940); Ann. Chim. anal. appl. [3] **22**, 300 (1940).

Zur Bestimmung des Magnesiumgehaltes wird die Leitfähigkeit dieser Lösung ermittelt, die mit der Leitfähigkeit von Lösungen mit bekanntem Magnesiumgehalt verglichen wird. Lina Keil.

Die cerimetrische Bestimmung kleiner Mengen Arsen nach Reduktion mit Hypophosphitreagens haben I. M. Kolthoff und E. Amdur[1]) durchgeführt. Sie kritisieren frühere Arbeiten, insbesondere die von B. S. Evans[2]), erörtern die Benutzung von Baumwolle und Asbest als Filtermaterial und die Form eines zweckmäßigen Filtertrichters mit Glaskugeleinlage, weiter die Haltbarkeit einer 0,044 n-Cerisulfatlösung, wobei sie feststellen, daß die Lösung zwar anfangs abnimmt, aber nach Verlauf einer Woche stabil wird und so über 8 Monate lang haltbar bleibt. Man stellt die Cerisulfatlösung gegen 0,005 n-Arsentrioxydlösung ein, benutzt nach dem Vorschlag von K. Gleu[3]) Osmiumtetroxyd als Katalysator und EisenII-phenanthrolinkomplex als Indikator. Nimmt man 25 *ccm* 0,005 n-Arsentrioxydlösung, so braucht man die gleiche Menge Cerisulfat bis zum Endpunkt mit Mengen von 0,25% Osmiumtetroxyd, die zwischen 0,1 und 2,0 *ccm* schwanken können. Die Menge an Cerisulfat hängt von der Menge an Indikator ab, und man hat eine Indikatorkorrektur anzubringen. In den meisten ihrer Arbeiten haben die Verfasser eine gesättigte (0,08%ige) Lösung von EisenII-phenanthrolinperchlorat in Wasser verwendet. Der Indikatorblindversuch war proportional der Menge des angewendeten Indikators und in ihrem Falle = 0,4 *ccm* der 0,044 n-Cerisulfatlösung für 2 *ccm* der Indikatorlösung bei wechselnden Aciditäten.

Reagenzien: Lösung von Calciumhypophosphit: Man löst 200 *g* Calciumhypophosphit in 6 n-Salzsäure und füllt mit der Säure zum Liter auf. — Vorratslösung von 0,05 n-Arsentrioxydlösung: Die Lösung ist neutral oder schwach sauer und wird wie üblich eingestellt. Aus ihr macht man durch Verdünnen 0,005 n- und 0,001 n-Arsentrioxydlösung. — Vorratslösung von 0,05 n-Ceriammoniumsulfat in n-Schwefelsäure. Aus ihr stellt man 0,005 n-Cerisulfatlösung durch Verdünnen mit n-Schwefelsäure her, läßt die Lösung eine Woche lang stehen und stellt sie ein, wenn nötig auch in Gegenwart der gleichen Menge Baumwollwatte, wie man bei der Filtration der Arsentrioxydlösung gebraucht hat. — Indikatorlösung: Eine gesättigte Lösung von EisenII-phenanthrolinperchlorat in destilliertem Wasser. — Katalysatorlösung: Eine 0,25%ige Lösung von Osmiumtetroxyd in verdünnter Schwefelsäure.

Verfahren: Man bringt 25 *ccm* der zu untersuchenden Flüssigkeit, die weniger als 2,0 *mg* Arsentrioxyd enthalten soll, in einen 250 *ccm*-Erlenmeyerkolben, gibt 10 *ccm* Hypophosphitreagens und 35 *ccm* konz. Salzsäure zu, erhitzt die Lösung 10 Min. lang auf einer heißen Platte auf nahe an 80—90° C, aber nicht zum Kochen. Wenn kein weiteres Dunkelwerden zu beobachten ist, bringt man sie zum ruhigen Sieden

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 177 (1940). — [2]) Analyst **54**, 523 (1929); **57**, 494 (1932); vgl. diese Ztschrft. **99**, 52, 53 (1935). — [3]) Diese Ztschrft. **95**, 305 (1933).

und hält sie 5 Min. lang bei der Siedetemperatur, bis alles Arsentrioxyd gerade koaguliert ist; man nimmt dann den Kolben von der heißen Platte weg, läßt ein wenig abkühlen und filtriert.

Nach dem Filtrieren spült man den Kolben 3- oder 4mal mit Wasser, läßt auch dieses durchs Filter gehen, nimmt dann den Filterbausch und den Niederschlag mittels eines Glasstäbchens aus dem Trichter und bringt beides in den Erlenmeyerkolben, in dem man die Fällung vorgenommen hat, wischt den Trichter und den Glasstab mit dem Asbest- oder Baumwollepfropf ab und bringt auch ihn in den Kolben. Man gibt nun eine abgemessene Menge (mindestens 25 oder 50 *ccm* Überschuß) der 0,004—0,005 n-Cerisulfatlösung in den Kolben, schüttelt tüchtig, um den Niederschlag zu zerteilen, erhitzt die Lösung 2—3 Min. lang auf etwa 40—50° C, um die Auflösung der arsenigen Säure zu beschleunigen, und fährt mit dem Umschwenken bis zum Erkalten fort, bis keine dunklen Arsenflecken mehr sichtbar sind. Man gibt dann zur kalten Lösung 0,1 *ccm* Osmiumkatalysator und 2 *ccm* Indikator auf je 50 *ccm* zugegebener Cerisulfatlösung und titriert mit 0,005 n-Arsentrioxydlösung bis zum ersten Auftreten einer rötlichen Färbung, oder besser, man gibt einen kleinen Überschuß zu und titriert mit 0,005 n-Cerisulfatlösung zurück bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Bei Mengen von 0,1 bis 0,5 *mg* Arsentrioxyd gibt man das Cerisulfat aus einer Mikrobürette zu und benutzt zum Zurücktitrieren mit der 0,001 n- oder der 0,005 n-Arsentrioxydlösung auch eine Mikrobürette. Man benutzt die Indikator- und wenn nötig auch die Baumwollekorrektur: 1 *ccm* 0,005 n-Cerisulfatlösung entspricht 0,075 *mg* Arsentrioxyd. — Die Verfasser geben Tabellen, die im Original einzusehen sind, über die mit der Methode erreichte Genauigkeit. Man kann 1 *mg* Arsenik mit einer Genauigkeit von 0,5% und 0,1 *mg* mit einer Genauigkeit von 1—2% bestimmen. — Entgegen den Befunden von B. S. Evans (a. a. O.) stören bei der Methode der Verfasser auch Zinn und Antimon nicht. K. Fresenius.

Eine Silicomolybdatmethode zur Bestimmung von Kieselsäure beschreiben H. W. Knudson, C. Juday und V. W. Meloche[1]).

Nach einem Rückblick und einer Kritik über frühere Arbeiten schildern sie ihre Bemühungen, das Verfahren von F. Diénert und F. Wandenbulcke[2]) auszubauen, die Empfindlichkeit und Genauigkeit durch eine kritische Prüfung der Bedingungen der Farbentwicklung zu steigern und eine Verbesserung in der Farbmessungsmethode zu bringen. Ausrüstung: p_H-Elektrometer, Duboscqcolorimeter, passende Neßlerröhren, ein „Photelometer", ein photoelektrisches Colorimeter und ein Spektrophotometer mit zugehöriger ununterbrochener Lichtquelle. — Zuerst wird festgestellt, daß das Molverhältnis Kieselsäure zu Molybdäntrioxyd wie 1:12 ist. — Der Einfluß von Molybdatkonzentration, Acidität und Zeit wurde untersucht und festgestellt, daß die 12fache Molybdatmenge mit einem geringen Molybdatüberschuß genügt, um die volle

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 270 (1940). — [2]) Compt. rend. **176**, 1478 (1923); vgl. diese Ztschrft. **66**, 396 (1925).

Farbentwicklung innerhalb 10 Min. hervorzurufen. Dieser Überschuß beträgt 0,32 *ccm* von 10%iger Ammoniummolybdatlösung in 100 *ccm* Muster oder 0,0036 Mol/*l* Molybdäntrioxyd. Ein größerer Überschuß kürzt die Zeit für völlige Farbentwicklung nicht merklich ab. Ein starker Überschuß ist zu vermeiden, weil die Farbe weniger haltbar ist. In der Praxis sind 2 *ccm* einer 10%igen Ammoniummolybdatlösung auf 100 *ccm* der Probelösung befriedigend für Kieselsäurekonzentrationen von etwa 0,005%.

Acidität: Durch vielfache Versuche wurde festgestellt, daß die p_H-Grenze für die stärkste Farbentwicklung für kleine Kieselsäuremengen beim p_H-Wert 1,6—2,0 liegt. Die Wirkung einer wachsenden Zeitdauer für die Farbentwicklung ist die Verbreiterung des p_H-Bereiches für höhere Kieselsäurekonzentrationen, aber für 0,0005% Kieselsäure ist diese Wirkung kaum bemerkbar. Es ist augenscheinlich, daß man große Vorsicht aufwenden muß, um die genaue Einstellung des p_H-Wertes für Messungen kleiner Kieselsäuremengen zu sichern. Wenn auch die Einstellung für höhere Kieselsäurekonzentrationen weniger kritisch ist, so fällt doch die Farbentwicklung rasch an beiden Seiten des höchsten p_H-Standes ab, und man muß möglichst mit den richtigen Grenzen arbeiten. Von verschiedenen Puffersystemen wurde als das beste für natürliche Wässer befunden, 1 *ccm* 4 n-Schwefelsäure zuzusetzen.

Zeit: Unter den vorgeschlagenen Verfahren und innerhalb der Grenzen der benutzten Konzentration erwies sich, daß die stärkste Farbentwicklung innerhalb 10 Min. stattfindet und unverändert mindestens $^1/_2$ Stde. anhält.

Verfahren: Zu 100 *ccm* der zu untersuchenden Lösung gibt man 2 *ccm* einer 10%igen Ammoniummolybdatlösung, mischt und säuert sofort bis zum p_H-Wert 1,6—2,0 an. Die Verfasser verwendeten 1 *ccm* 4 n-Schwefelsäure. Die Menge der benötigten Säure sollte vorher durch p_H-Messungen an der Originalprobe bestimmt werden. Es ist wichtig, die Säure unmittelbar nach dem Zusatz der Molybdatlösung zuzugeben; wenn mehr als 1 Min. darüber verstreicht, so wächst die Zeit, die für die volle Farbenentwicklung benötigt wird, merklich. Nach 10 Min. vergleicht man mit Normalflüssigkeiten oder liest in einem Photometer ab, von dem man sich eine Normalskala gemacht hat. Normalflüssigkeiten: Prikrinsäure, Kaliumchromat und gepuffertes Kaliumchromat nach H. W. Swank und M. G. Mellon[1]); letzteres empfehlen die Verfasser besonders. — Photoelektrische Messungen: Über die Erläuterung der hierbei zu verwendenden Apparate, über Schaubilder und Tabellen der gewonnenen Ergebnisse und ihre Kontrolle ist die Originalarbeit einzusehen.

K. Fresenius.

Trennung und Nachweis von Osmium und Ruthenium sind Gegenstand einer Arbeit von A. A. Benedetti-Pichler und J. R. Rachele[2]), die als 5. Veröffentlichung einer Serie über qualitative Trennungen im

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 348 (1934); vgl. diese Ztschrft. **106**, 285 (1936). — [2]) Mikrochemie **24**, 16 (1938).

Mikromaßstab erschienen ist. Im allgemeinen gehen die Verfasser nach dem Schema von A. A. Noyes und W. C. Bray[1]) vor, wobei sie sich aber eines früher beschriebenen Mikrodestillationsapparates[2]) bedienen und die Volumenverhältnisse und Konzentrationen dementsprechend abändern.

Zur Abtrennung von Osmium wird die Lösung im Destillationsgläschen mit 5 *cmm* 16 m-Salpetersäure behandelt und das Gläschen in den Aluminiumheizblock eingesetzt. Man hängt ein kleines Tröpfchen 50%iger Kalilauge an das Ende des Kühlröhrchens, senkt es bis knapp über den Spiegel der zu destillierenden Flüssigkeit in das Destillationsgläschen ein und erhitzt langsam, bis eine Temperatur von 110—115° erreicht ist (die Flüssigkeit kocht dabei nicht!). Man erhält nun unter oftmaligem Entfernen des Kondensats mittels einer Capillarpipette und neuerlichem Anbringen eines Tröpfchens 50%iger KOH-Lösung, bis diese nicht mehr gelb gefärbt wird (was die vollständige Entfernung des Osmiumtetroxyds anzeigt), bei dieser Temperatur. Das häufige Erneuern der Kalilauge gewährleistet abgesehen davon, daß ein Abfallen des Tropfens verhindert wird, jeweils die stark alkalische Reaktion des vorgelegten Tröpfchens. Das Destillat wird in einem Mikro-Zentrifugenkonus gesammelt und zwecks Bestimmung und Identifizierung des Osmiums mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man verschließt mit einer früher beschriebenen Druckkappe[1]) und bringt für wenige Minuten auf ein Dampfbad. Nun wird zentrifugiert, sofern die überstehende Lösung nicht klar sein sollte, 1 Min. in der ebenfalls früher[3]) beschriebenen Weise auf die fixierte, vibrierende Zunge eines Klingelunterbrechers aufgesetzt und dann wieder bis zum völligen Ausflocken des Sulfids erhitzt. Die Bestimmung der Osmiummenge erfolgt durch Vergleichen des Niederschlagsvolumens mit einem Standardversuch. Man entfernt anschließend die überstehende Lösung mit einem Capillarheber, wäscht einige Male mit schwefelwasserstoffgesättigtem Wasser nach und behandelt den Niederschlag mit 5 bis 10 *cmm* 13 m-Salzsäure und einem kleinen Tröpfchen Brom. Nach Verschließen mittels Druckkappe wird auf dem Dampfbad bis zur völligen Lösung des Sulfids erhitzt und 1 Tröpfchen der Lösung auf einen Objektträger gebracht, wo der Bromüberschuß rasch verdampft. Bei Zugabe eines winzigen Stückchens Hexamethylentetramin bilden sich fast sofort feine Kryställchen, die bei 250facher Vergrößerung als hellgelbe, wohlausgebildete Oktaeder erkennbar sind.

Zur Abtrennung des Rutheniums wird der Rückstand im Destillationsgläschen mit Salpetersäure ziemlich konzentriert und mit 5 bis 10 *cmm* 72%iger Perchlorsäure versetzt, worauf dann wie bei der Destillation des Osmiums verfahren wird. Die Temperatur des Heizblockes wird dabei langsam auf 160—165° gesteigert und so hoch gehalten, bis ein

[1]) A System of qualitative analysis for the rare elements (1927). — [2]) A. A. Benedetti-Pichler und J. R. Rachele, Mikrochemie **19**. 1 (1935); vgl. diese Ztschrft. **109**. 184 (1937). — [3]) A. A. Benedetti-Pichler und J. R. Rachele, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**. 589 (1937); vgl. diese Ztschrft. **117**, 123 (1939).

frisches Tröpfchen 50%iger Kalilauge nicht mehr gelb verfärbt wird. Die Bestimmung des Rutheniums erfolgt nach Sättigen des in einem Mikrokonus gesammelten Destillats mit Schwefelwasserstoff wie beim Osmium. Da das Rutheniumsulfid schwerer ausflockt, läßt man die Lösung nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Erhitzen auf dem Dampfbad 1—2 Stdn. stehen. Der Niederschlag wird schließlich wie das Osmiumsulfid gewaschen und gelöst, worauf man 1 Tröpfchen der Lösung nach Entfernen des Broms mit einem winzigen Körnchen Caesiumchlorid versetzt. Der besonders feinkrystalline Niederschlag, der aus schlecht geformten, fast sphärischen bräunlichen Oktaedern (250fache Vergrößerung) besteht, dient zur Identifizierung des Rutheniums.

Modellversuche mit Osmium und Ruthenium in einem Verhältnis 1:100 und 100:1, wobei in allen Fällen 5 γ des in geringerer Menge vorhandenen Metalls anwesend waren, ergaben die Brauchbarkeit des Verfahrens für halbquantitative Analysen. Die zur Prüfung benötigten, an dem betreffenden Metall 1%igen Lösungen wurden durch Destillation von metallischem Osmium mit Königswasser und Absorption des flüchtigen Oxyds in Wasser bzw. durch Lösen von Rutheniumtrichlorid in Wasser bereitet. Versuche zur Identifizierung des Osmiums als Kaliumosmat (K_2OsO_4) mißlangen. Dagegen wurden an Farbreaktionen zum Nachweis des Osmiums die Rotfärbung mit Thioharnstoff und die Tüpfelproben mit Benzidinhydrochlorid und KaliumeisenII-cyanid, besonders für Mengen unter 5 γ, brauchbar gefunden. Edith Kroupa.

Ein neuer mikrochemischer Bleinachweis wird von C. Mahr[1]) beschrieben, der dazu die Fällung des Bleis als schwerlösliches Blei-Thioharnstoffnitrat [$2\,Pb(NO_3)_2 \cdot 11\,CS(NH_2)_2$] heranzieht. Zur Ausführung der Reaktion dampft man die auf Blei zu prüfende Lösung bei Anwesenheit anderer Säuren als Salpetersäure oder bei unbekannter Säurekonzentration auf einem Objektträger vollkommen ein, erhitzt zur Vertreibung der freien Säuren (einschließlich Schwefelsäure) und größerer Mengen Quecksilber, nimmt den erkalteten Rückstand in 1 Tropfen 2 n-Salpetersäure auf und bringt 10% oder mehr des Flüssigkeitsvolumens an zerriebenem Thioharnstoff in die Lösung. Unter dem Mikroskop kann bei 100facher Vergrößerung die Bildung doppeltbrechender, etwa 20—50 μ langer und stets sehr dünner, stäbchenförmiger Prismen von Blei-Thioharnstoffnitrat beobachtet werden, die oft gekreuzt und manchmal zu Sternchen vereinigt sind und sich meist in den Kanälen zwischen den zugesetzten Thioharnstoffkörnern bilden. Eine Verwechslung mit den großen sechsseitigen Prismen von Thioharnstoff, die sich später aus der gesättigten Lösung ausscheiden, ist unmöglich. Die Gegenwart von sehr viel Silber bedingt die Bildung sehr langer fächer- oder federförmig angeordneter Nadeln, die aber die Erkennung der Bleinadeln meist nicht verhindern. Gegebenenfalls kann das Silber auf einem Stück Kupfer- oder Nickeldraht metallisch abgeschieden werden. Bei Anwesenheit störender großer Kupfermengen bringt man zum Abdampfrückstand vor-

[1]) Mikrochemie **26**, 67 (1939).

erst etwas gesättigte Thioharnstofflösung und dann erst einen größeren Tropfen 2 n-Salpetersäure. Hiernach etwa noch auftretende prismatische Krystalle einer Kupfer-Thioharnstoffverbindung sind an den abgeschrägten Endflächen, der derberen Ausbildung und ihrem raschen Anwachsen von den Bleistäbchen gut zu unterscheiden. Von großen Fremdmetallmengen (Ag, Bi, Cu) trennt man durch Elektrolyse von 0,5—1 *ccm* der heißen, etwa 5—10%ig salpetersauren und mit etwas Ammoniumnitrat versetzten Lösung in einem kleinen Platinlöffel mit einem 1 *mm* starken, häkchenförmig gebogenen Platindraht als Anode bei 3,2 Volt und etwa 0,2 Amp. Nach etwa 5 Min. wird der Elektrolyt durch destilliertes Wasser verdrängt, die Anode herausgehoben, gut abgespült und das am Ende befindliche Bleidioxyd in einem Tropfen 2 n-Salpetersäure gelöst, dem als Reduktionsmittel 1 Körnchen Thioharnstoff zugesetzt worden war und der sich auf einem Objektträger befindet. Nach Zusatz weiterer Mengen festen Thioharnstoffes kann die Bildung der Bleistäbchen beobachtet werden.

Ohne Trennungsoperation ist 1 Teil Blei neben 60—70 Teilen Wismut, 75 Teilen Silber, mehr als 100 Teilen Kupfer, Cadmium, Arsen, Antimon, Zinn und Molybdän, sowie neben großen Überschüssen an Gold und Platin nachweisbar. Quecksilber in mehr als 60fachem Überschuß wird einfach durch Glühen entfernt. Durch Elemente der Ammoniumsulfidgruppe, durch Erdalkalien, Alkalien und Ammoniumsalze wird die Reaktion auch bei mehr als 100fachem Überschuß nicht gestört. Bei elektrolytischer Abtrennung des Bleis als Peroxyd gestalten sich die Grenzverhältnisse noch weit günstiger und andere an der Anode abgeschiedene höhere Metalloxyde, etwa von Wismut und Mangan, stören den Bleinachweis nicht. Innerhalb von 5 Min. kann so 1 Teil Blei neben mehr als der 1000fachen Menge Silber, Quecksilber, Wismut, Kupfer und Cadmium festgestellt werden.

Von 4—6 *ccm* betragenden Lösungsgemischen, die neben 0,3 bis 0,75 *mg* Blei die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in verschiedensten Mengenverhältnissen bei einer Summe von etwa 80—150 *mg* enthielten, genügten 1 bis höchstens 3 Tropfen zum Nachweis der 0,33—0,70% Blei ohne vorhergegangene Trennung. Von Legierungen (Kupfer, Zink, Nickel, Eisen, Mangan) wurden 3—10 *mg* in Säure gelöst und nach Eindampfen zur Trockne mit 0,5 *ccm* 2 n-Salpetersäure aufgenommen, worauf der Bleinachweis mit 1—2 Tropfen dieser Lösung durchgeführt wurde. 1,2 bis 0,19% Blei konnten ohne Trennung nachgewiesen werden. Geringere Mengen Blei in einer Legierung oder in einem Lösungsgemisch (z. B. 0,05 und 0,08%) sind nur nach elektrolytischer Abscheidung als Bleiperoxyd einwandfrei nachzuweisen. (Bei Abwesenheit von Blei war die Reaktion negativ.) Ein Fahlerz mit 3,5% Blei zeigte stark positive Reaktion. Bei Modellversuchen mit Lösungen (Nitrat, ZinnIV-chlorid, Antimonchlorid, Natriumarsenat) wurden diesen zwecks Nachbildung der im Gang der Analyse vorliegenden Verhältnisse je 2—3 Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt.

Die Erfassungsgrenze in reiner Bleinitratlösung beträgt 0,02 γ Pb

(Grenzkonzentration 1:40000). Einige Platinmetalle und Thallium stören, bzw. geben ähnliche Krystallbildungen. Durch ihre Anwendbarkeit neben anderen Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe erscheint die Reaktion aber vorteilhafter als der Mikronachweis des Bleis als Chlorid, Jodid oder Sulfat oder als Kalium-Blei-Kupfernitrit. Edith Kroupa.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

Edith Nadler. P. Kainrath.

Bestimmung einzelner Elemente und Gruppen. H. ter Meulen und H. J. Raavensway[1]) haben die Stickstoffbestimmung, die Henriette Gauduchon-Truchot[2]) am Chlorhydrat des Betains, Pyramidons und der Sulfanilsäure nach der Methode von Dumas, Kjeldahl und durch Hydrierung ausgeführt hat und die durchweg zu niedrige Werte ergab, nachgeprüft. Neben Ungenauigkeiten, die sich durch die nicht genügende Reinheit der angewendeten Substanzen ergaben, wurde auf kleine Abänderungen der zur Verbrennung verwendeten Apparatur hingewiesen. Als Katalysator wird vorteilhaft statt reinem Nickel solches mit einem Zusatz von 10% Thoriumoxyd verwendet. Kommen halogenhaltige Substanzen zur Analyse, so gibt man ein wenig Natronkalk vor den Katalysator, um diesen zu schonen.

Masataka Ohmasa[3]) beschreibt eine Abänderung der Kjeldahlmethode unter Verwendung von Selen als Katalysator beim Aufschluß. Zum Aufschluß wird folgendermaßen vorgegangen: Man verwendet eine Lösung von 200 *g* Phosphorpentoxyd in 1 *l* konz. Schwefelsäure und eine Mischung gleicher Teile von Selen und Kupfersulfat; der Aufschluß ist so in 30 Min. beendet. Das Kupfersalz dient gleichzeitig als Indikator für genügenden Laugenzusatz vor der Destillation. Verluste an Stickstoff durch zu langes Erhitzen wurden nicht beobachtet.

St. Z. Bartosiewicz[4]) gelang es, einen Analysengang auszuarbeiten, der eine Abkürzung der Bestimmungszeit der Mikromethode von Kjeldahl im Apparat von J. K. Parnas und R. Wagner[5]) möglich macht. Die frühere Methode erforderte ungefähr 20 Min., da man nach der Entfernung des Brenners unter dem Wasserdampfentwicklungskolben warten mußte, bis durch die Temperaturdifferenz die Probelösung aus dem Destillationsapparat in das Sammelgefäß gesaugt wurde. Da nun durch Einbau einer Wasserstrahlpumpe in die Apparatur die Entfernung des Kolbeninhaltes samt zweimaligem Nachwaschen in wenigen Minuten erledigt ist, kann eine Bestimmung in 7—8 Min. durchgeführt werden. Zur Veranschaulichung diene Abb. 18 (S. 200).

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 1022 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **113**, 367 (1938). — [3]) Journ. Sci. Soil Manure, Japan **11**, 138 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2564 (1937). — [4]) Biochem. Ztschrft. **289**, 55 (1937). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **69**, 72 (1926).

Ein Zweiweghahn (10) zwischen Wasserdampfentwicklungsgefäß (1) und Sammelgefäß (2) erlaubt, den Dampf in die Apparatur oder ins Freie streichen zu lassen. Das Nachwaschen des Destillationsapparates erfolgt durch den Trichter (7), der Anschluß an die Pumpe durch Klemme (9).

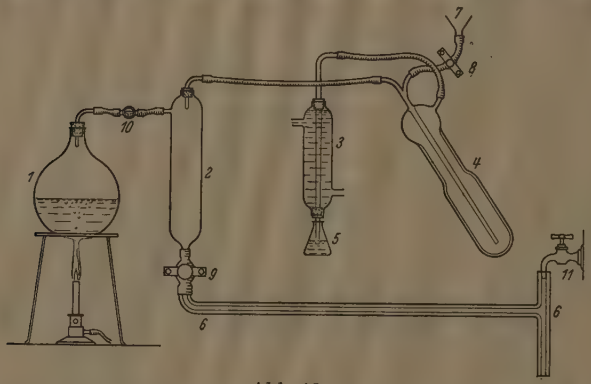


Abb. 18.

Durch Ansaugen wird die Flüssigkeit sofort in das Sammelgefäß gesaugt und von dort weiter nach außen befördert.

Eine Methode zur Bestimmung von Stickstoff und Kohlenstoff in derselben Probe wird von Ch. T. Gayley[1]) mitgeteilt. Die Methode ist eine Abart der Kjeldahlmethode, die lediglich die zusätzliche Wägung eines Kohlensäure-Absorptionsröhrchens notwendig macht. Die verwendete Apparatur gibt Abb. 19 wieder.

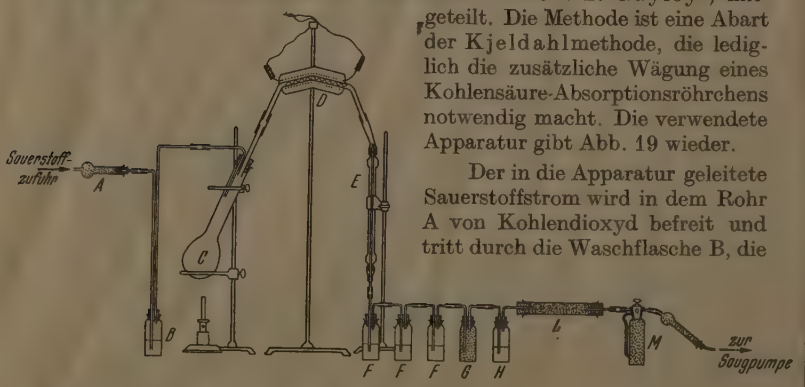


Abb. 19.

Der in die Apparatur geleitete Sauerstoffstrom wird in dem Rohr A von Kohlendioxyd befreit und tritt durch die Waschflasche B, die mit wenig Wasser gefüllt wird und die das Zurücksteigen von Kohlendioxyd verhindert, in den Zersetzungskolben C; der Kjeldahlkolben hat einen Inhalt von 300 *ccm*. In diesem Kolben findet die Zersetzung durch konz. Schwefelsäure statt, der man 0,1—0,2 *g* Kupfersulfat zusetzt. Die in C

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 422 (1937).

entstehenden gasförmigen Zersetzungsprodukte durchströmen den elektrischen Ofen D, in dem die Verbrennung der Gase vervollständigt wird. Durch den kleinen Kühler E treten die Gase in die Waschflaschen F (diese haben 60 *ccm* Inhalt und werden mit einer 6%igen Lösung von Kaliumdichromat in 10%iger Schwefelsäure beschickt) und hierauf nach G (mit granuliertem Zink beschickt) und durch H (konz. Schwefelsäure) und L (Dehydritfüllung) nach M, wo endlich das Kohlendioxyd absorbiert wird.

Der elektrische Ofen besteht aus einer äußeren Kupferröhre von 5 *cm* Durchmesser, die 15 *cm* lang und in einem Winkel von 30° gebogen ist. Diese Röhre ist der Länge nach geteilt, und die beiden Teile können durch entsprechende Vorrichtungen fest zusammengefügt werden. Die Verbrennungsröhre ist 37,5 *cm* lang und hat einen äußeren Durchmesser von 12 *mm*; sie besteht aus Pyrexglas und ist ebenfalls in der Mitte in einem Winkel von 30° gebogen. Je 7,5 *cm* von der Mitte entfernt ist das Glasrohr wieder beiderseits zu einem Winkel von 30° gebogen. Das Mittelstück des Pyrexrohres ist mit Platindrahtnetz aus 0,1 *mm* dickem Draht beschickt, wozu ein 1 *cm* breites und 15 *cm* langes Netzstück, das man entsprechend faltet, genügt. Dann wird das Verbrennungsrohr, je 9 *cm* von der Mitte entfernt, mit Asbestpapier umwickelt, darüber wickelt man einen 183 *cm* langen Nickel-Chromdraht Nr. 20 in Windungen, die 4 *mm* voneinander entfernt sind, und überwickelt abermals mit Asbest, bis das Verbrennungsrohr in das äußere Kupferrohr paßt; die Enden werden mit Asbest verkleidet. Der Ofen muß den höchsten Punkt der Apparatur bilden, damit etwaiges Kondenswasser abfließt.

Der Arbeitsgang ist folgender: Man bringt den elektrischen Ofen zu voller Rotglut, schaltet die gewogenen Absorptionsröhrchen an, beschickt den Kjeldahlkolben mit einer Einwage, die ungefähr 100—300 *mg* Kohlendioxyd liefert, fügt 0,1—0,2 *g* Kupfersulfat zu und gießt 10 *ccm* konz. Schwefelsäure zu der Einwage. Bei sehr rasch zersetzlichen Substanzen ist es besser, die Schwefelsäure entsprechend zu verdünnen. Man stellt den Sauerstoffstrom auf 5—8 Blasen je Sekunde ein und heizt langsam an. Man steigert die Hitze allmählich, so daß das Wasser wegkocht, das in den Flaschen F zum größten Teil absorbiert wird. Sobald die Schwefelsäure farblos geworden ist, weiß man, daß die Zersetzung beendet ist; man unterbricht und wägt das Absorptionsröhrchen; den Stickstoff bestimmt man wie üblich.

Als günstiges Absorptionsmittel für Kohlensäure hat sich ein nach folgender Methode hergestelltes Reagens bewährt: 35 *g* Natriumhydroxyd werden in einer eisernen Pfanne mit 5 *g* Calciumhydroxyd und 15 *g* käuflichen Asbestfasern erwärmt; man rührt die Mischung zum Granulieren, kühlt dann ab, zerdrückt Klumpen, siebt den Staub ab, tropft 3 *ccm* Wasser über die Masse und bewahrt das Ganze hierauf luftdicht auf.

Die geringe Löslichkeit der Kohlensäure in den Waschflüssigkeiten läßt sich durch Entwicklung von Kohlensäure und Sättigen dieser Flüssigkeiten bis zum Gleichgewicht als Fehlerquelle ausschalten.

Zur Verhütung des Stoßens der Kjeldahlflasche beim Destillieren hat sich ein geringer Zusatz von Calciumhydroxyd bewährt.

Die Verwendung von Kupferdraht im Verbrennungsrohr hat sich nicht als günstig erwiesen.

Diese Art der Versuchsanordnung ist geeignet, flüchtige Kohlenstoffverbindungen neben nichtflüchtigen zu bestimmen. Zu diesem Zweck erhitzt man die Einwage ohne Säurezusatz auf 103° im Ölbad und verbrennt die Dämpfe im elektrischen Ofen; hierauf setzt man Säure zu und bestimmt abermals den Kohlenstoff.

Die Bestimmung des organisch gebundenen Phosphors nach der Parr-Bombenmethode haben Chao-Lun Tseng und F. Wei[1]) nach folgender Arbeitsvorschrift durchgeführt.

In einer S-Bombe nach Parr wird die Probe mit Na_2O_2 aufgeschlossen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung mit 6 n-Salpetersäure angesäuert, auf 100 *ccm* eingeengt und filtriert. Nun versetzt man abermals mit 30 *ccm* Salpetersäure, 20 *ccm* Wasser und 50 *ccm* Ammoniummolybdatlösung, erwärmt 1 Stde. auf 60—65°, filtriert, wäscht den Niederschlag, trocknet ihn bei 160° und wägt. Die Genauigkeit ist $\pm$ 1—2% des theoretischen Wertes.

Einige Neuerungen bei der Mikro-Methoxyl- und Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung teilen E. V. White und G. F. Wright[2]) mit. Es wird ein neuer Strömungsmesser und auch ein Vorerhitzer für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung nach A. Friedrich[3]) beschrieben. Die Apparatur für die Mikro-Methoxylbestimmung nach F. Pregl[4]) wird so abgeändert, daß nur noch ein Absorptionsrohr erforderlich ist.

Zur Arbeitsweise bei der Methoxylbestimmung schlagen F. Arndt und F. Neumann[5]) vor, daß man z. B. hochmethylierte Kohlenhydrate in der Art bestimmen soll, daß man die Einwage zunächst ungefähr 30 Min. mit Jodwasserstoffsäure (D 1,7) bei Raumtemperatur stehen läßt und erst dann auf 140° erhitzt. Diese Arbeitsweise hat sich auch bei Nitronsäureestern bestens bewährt, so daß sie zu allgemeiner Anwendung empfohlen wird.

Zur Bestimmung des Jods in organischen Substanzen hat H. Doehring[6]) eine Verknüpfung der Methoden von Carius und von L. W. Winkler[7]) (Oxydation des Jod-Ions mit Chlorwasser zu Jodat und weitere jodometrische Bestimmung) ausgearbeitet. Da jedoch das Jod-Ion des Silberjodids nicht zu Jodsäure oxydierbar ist und eine Zersetzung der organischen Substanz ohne Zusatz eines Fällungsmittels unter Umständen einen Jodverlust zur Folge hat, wurde vom Verfasser mit gutem Erfolg QuecksilberII-nitrat als Fällungsmittel verwendet. Das gebildete Quecksilberjodid gibt mit überschüssigem QuecksilberII-nitrat ein Komplexsalz, dessen Jod oxydierbar ist. Man arbeitet folgendermaßen:

---

[1]) Sci. Quart. nat. Univ. Peking **2**, 15 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2041 (1937). — [2]) Canad. Journ. Res. **14**, B 427 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2222 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **110**, 292 (1937). — [4]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 198 (1930). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 1835 (1937); siehe hierzu F. Neumann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 734 (1937). — [6]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 1887 (1937). — [7]) Vgl. diese Ztschrft. **61**, 69 (1922).

Reagenzien: 1. Halogenfreie 63%ige Salpetersäure. 2. QuecksilberII-nitrat. 3. Eine ungefähr n-Chlorkalklösung (in brauner Flasche). 4. 20%ige Natriumformiatlösung in Tropfflasche. 5. Kaliumjodid p. a. 6. 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung, die gegen Kaliumjodid in bekannter Weise gestellt ist. (Man titriert dabei 10 *ccm* auf 0,01 *ccm* genau; zur besseren Haltbarkeit macht man die Thiosulfatlösungen schwach alkalisch.) 7. Frische, ungefähr 1%ige Stärkelösung.

Ausführung der Analyse: Die Oxydation erfolgt nach der üblichen Cariusmethode unter Zusatz von 1 *g* QuecksilberII-nitrat und 5 *ccm* obiger Salpetersäure. Flüssigkeiten werden in Kugeln eingewogen, die man mit Glasperlen zertrümmert. Nach dem Aufschmelzen des Bombenrohres und Abspülen der Glasspitze gibt man in das Bombenrohr 20 *ccm* der Chlorkalklösung, schüttelt, bis alles ausgefallene Quecksilberjodid (wenn vorhanden) gelöst ist, verdünnt die Lösung weiter, spült in einen 300 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben, wäscht das Rohr, bis man ungefähr 200 *ccm* Lösung hat, und erhitzt nun zum Sieden. Dann fügt man zur Zerstörung des überschüssigen Chlorwassers 2 *ccm* Natriumformiatlösung hinzu, kocht kurz auf, kühlt ab und fügt 4 *g* festes Kaliumjodid hinzu; es fällt dabei Quecksilberjodid aus, das sich wieder auflöst, und nun titriert man mit Thiosulfat unter Stärkezusatz wie üblich.

1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht $\frac{126{,}93}{10 \cdot 6} = 2{,}1155$ *mg* Jod in der Einwage. Der Fehler der Analyse beträgt $\pm$ 0,3%. Die Methode erlaubt die Bestimmung von Jodid bei gleichzeitigem Vorliegen von Chlorid.

Eiji Ochiai, Kyosuke Tsuda und Syuusaku Sakamoto[1]) haben zur Kenntnis der organischen Mikroanalyse einen Beitrag mitgeteilt. Sie haben über eine einfache mikroanalytische Chlor- und Brombestimmung gearbeitet und zersetzen 5—10 *mg* Substanz in einer Nickelbombe mit ungefähr 0,5 *g* Natriumperoxyd durch Erhitzen, ziehen den Bombeninhalt mit Wasser aus, säuern mit Salpetersäure an und titrieren nach Volhard mit 0,01 n-Silbernitrat- und 0,01 n-Ammoniumrhodanid-Lösung. Die Bestimmung erfordert ungefähr 40 Min. und hat eine Fehlergrenze von $\pm$ 0,5%.

Ch. B. Medinski und I. W. Kosstrow[2]) geben kurze Hinweise über die Bestimmung des Gehaltes von organischen Halogenderivaten in Gegenwart von elementarem Schwefel. In einem besonders beschriebenen Apparat wird die Substanz im Sauerstoffstrom über Platin verbrannt; die Verbrennungsprodukte werden in 0,5 n-Natronlauge aufgefangen. Hierauf wird mit Schwefelsäure angesäuert und das Chlor potentiometrisch mit 0,01 n-Silbernitratlösung bestimmt.

Über eine modifizierte Beilstein-Methode zur Bestimmung des Halogens in flüchtigen organischen Verbindungen

[1]) Journ. pharm. Soc. Japan **57**, 301 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3085 (1938). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 696 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4815 (1938).

berichtet W. L. Ruigh[1]). Der Verfasser hat zur Bestimmung von Vinylchlorid in Divinyläther folgende Vorschrift ausgearbeitet:

Man befestigt ein Kupferdrahtnetz, das rein sein muß und ungefähr 8 Maschen je 2,5 *cm* haben soll, 4 *cm* oberhalb eines Bunsenbrenners und läßt die Flamme zu beiden Seiten des Netzes brennen, bis jegliche Spur einer Grünfärbung verschwunden ist. Den Leuchtgasstrom läßt man durch einen Kolben streichen, den man erwärmt; in diesen Kolben tropft man nun, sobald die Flamme farblos geworden ist, mittels eines Scheidetrichters die zu untersuchende Flüssigkeit. Tritt hierauf in der Gasflamme Grünfärbung auf, so ist die Anwesenheit von Halogen erwiesen. Bei Beobachtung im dunklen Zimmer lassen sich noch 0,005% Vinylchlorid nachweisen. Edith Nadler.

Organische Säuren und Säureanhydride. Als III. Mitteilung ihrer Studien über die Chemie der Fettsäuren bringen J. B. Brown und J. Frankel[2]) die Eigenschaften der durch Debromierung und durch Tieftemperatur-Krystallisation bereiteten Linolsäure sowie eine vorgeschlagene Methode zu ihrer Bestimmung. Die nach A. Rollett[3]) bereitete Säure und die aus Mais- und Baumwollsamen gewonnene Linolsäure sind nach Schmelzpunkt, Refraktion sowie der gebildeten Menge des Tetrabromids identisch; die letztere ist lediglich weniger rein. Bei der Bromierung in Petroläther entsteht ein unlösliches Bromid, und zwar in einer Menge von 90,6% des angewendeten Gewichts der Säure (Theorie 214%), der Rest ist löslich und scheidet sich aus dem auf -70^0 gekühlten Filtrat teilweise als viscoses Öl aus. Die Verfasser schlagen vor, den Gehalt eines Fettsäuregemisches an Linolsäure dadurch zu bestimmen, daß die aus diesem Gemisch erhaltene Menge an unlöslichem Tetrabromid mit der aus reiner α-Linolsäure erhaltenen verglichen wird. $\%\ \text{Linolsäure} = \text{T. N.} \cdot \frac{100}{90.6}$ (T. N. = *g* Tetrabromid/100 *g* Säuregemisch). Die Eigenschaft, in Petroläther lösliche Bromide zu bilden, haben übrigens alle Fettsäuren mit zwei oder mehr Doppelbindungen. Verantwortlich für die Bildung zweier Tetrabromide ist die cis-trans-Isomerie dieser Säuren und die dadurch ermöglichte Bildung enantiomorpher Formen. Aus der wahrscheinlich als trans-trans-9, 10, 12, 13-Octadecadiensäure zu bezeichnenden Säure können zwei Paare enantiomorpher Tetrabromide in annähernd vergleichbarer Menge entstehen, wovon eines in Petroläther unlöslich und hochschmelzend ist. Die Verfasser geben die Darstellungsvorschriften für α-Linolsäure, einerseits durch Tetrabromierung und Debromierung der Bromverbindung, andererseits durch Tieftemperatur-Krystallisation des rohen Fettsäuregemisches.

Zur Bestimmung werden 1,5—2 *g* des Gemisches in einem gewogenen, 50 *ccm* fassenden Zentrifugenglas mit 30—35 *ccm* tiefsiedendem Petroläther versetzt. Man kühlt mit Eis-Kochsalz und fügt unter dauerndem

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 250 (1939). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **60**, 54 (1938). — [3]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **62**, 410 (1909).

Rühren einen Überschuß an Brom tropfenweise zu. Dann läßt man 4 Stdn. bei 0° stehen und zentrifugiert anschließend. Zum Niederschlag fügt man 30 *ccm* kalten Petroläther und rührt 5—10 Min. unter Eiswasserkühlung. Man schleudert neuerlich ab und wiederholt dieses Waschen dreimal. Das erhaltene Tetrabromid wird bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen.

F. C. Whitmore und H. M. Crooks jun.[1]) teilen eine Methode zur Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer aliphatischer Säuren mit. Die Menge Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd, die aliphatische Säuren bei der Behandlung mit Phosphorpentoxyd bei etwa 150° abspalten, hängt von der Art des Alkylrestes ab. Primäre Säuren der Formel $R \cdot CH_2COOH$ geben 5—13% der Gasmenge, die sich durch vollständige Abspaltung der Carboxylgruppe berechnet. Das Gasgemisch enthält bei 5% Ausbeute 1 Teil Monoxyd auf 5 Teile Dioxyd; bei 13%iger Ausbeute wird kein Kohlenmonoxyd mehr aufgefunden. Die Ausbeute nimmt mit dem Molekulargewicht der Säure zu. Sekundäre Carbonsäuren $\left(\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!CH \cdot COOH\right)$ geben 9—30% der theoretischen Gasmenge. Die darin enthaltene Menge an Kohlendioxyd nimmt mit steigendem Molekulargewicht der Säure von 1,7—0,5% ab. Tertiäre Säuren geben lediglich Kohlenmonoxyd; die Menge steigt mit dem Molekulargewicht der Säure von 55—90% des berechneten Wertes. Wichtig für Vergleichszwecke ist, daß stets die gleiche Temperatur (155—160°) eingehalten wird, da von ihr die Gasmenge stark abhängt. Der Apparat besteht aus einem Dreihalsrundkolben mit Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und Rückflußkühler. Das entstehende Gas zieht durch den Kühler in einen Gasometer. Alle Operationen werden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Feste Säuren werden in kleinen Teilen durch eine geeignete Vorrichtung in die Apparatur eingebracht. Die Gasanalyse wird in einem Orsat-Apparat ausgeführt, der als Absorbens für Kohlendioxyd 10%ige Natronlauge, für Kohlenmonoxyd salzsaure KupferI-chloridlösung enthält. Zur Bestimmung füllt man 25 *g* Phosphorpentoxyd in das Reaktionsgefäß und ungefähr 0,1 Mol der Säure in den Tropftrichter. Man spült den ganzen Apparat mit ungefähr 3—5 *l* trockenem Stickstoff durch und unterbindet dann die Gaszufuhr. Nachdem die Verbindung zum Gasometer hergestellt ist, erwärmt man das den Kolben umgebende Bad auf 100—110° und läßt die Säure zutropfen. Die Temperatur wird auf 155—160° gesteigert und 1 Stde. dabei belassen. Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur fügt man durch den Tropftrichter 30—60 *ccm* Wasser zu und spült mit 2 *l* trockenem Stickstoff die Gasreste in den Gasometer. Das gesamte Gas wird auf seinen Gehalt an Kohlendioxyd und -monoxyd untersucht.

Die zerstörende Wirkung der Wasserdampfdestillation auf Chrysanthemum-Monocarbonsäure zeigt A. A. Pantsios[2]) in

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **60**, 2078 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 386 (1938).

einer Arbeit über die Trennung der Chrysanthemum-Carbonsäuren. Wie die durchgeführten Versuche zeigen, sind nach elfmaliger Wasserdampfdestillation 69% der ursprünglich vorhandenen Monocarbonsäure zerstört. Hingegen ist eine quantitative Trennung von der Dicarbonsäure durch Extraktion mit niedrigsiedendem Petroläther möglich, da dieser lediglich die Monocarbonsäure löst. Dies ist vielleicht im Hinblick auf eine Bestimmung des Pyrethringehaltes der Pyrethrumblüten von Bedeutung.

Frisch bereitete alkalische Lösungen der beiden Säuren von bekanntem Gehalt wurden gemischt, angesäuert und mit niedrigsiedendem Petroläther wie üblich[1]) extrahiert, wobei sorgfältig von der wäßrigen Schicht getrennt wurde. Der Petroläther-Auszug wurde mit 0,02 n-Lauge titriert. Die wäßrige Schicht wurde zusammen mit dem Waschwasser mit Äther erschöpft und die darin enthaltene Dicarbonsäure nach H. A. Seil[1]) bestimmt. Die Säuren wurden wieder vereinigt und zum Vergleich durch Wasserdampfdestillation getrennt.

Die Bedeutung der Naphthalinsulfonsäuren findet ihren Ausdruck in einer Arbeit von W. F. Whitmore und A. I. Gebhart[2]) über die mikroskopische Identifizierung einiger wichtiger substituierter Naphthalinsulfonsäuren. Durch Benzoylierung entstehen aus einigen Naphthylamin-, Naphthol- und Aminonaphtholsulfosäuren charakteristische Derivate. Beigefügte Mikroaufnahmen von etwa 70facher Vergrößerung dieser Verbindungen sowie der freien Säuren oder ihrer Natriumsalze ergeben ein anschauliches Bild der Anwendbarkeit. Optische Daten der Derivate ergänzen die Angaben.

Die wasserunlöslichen Säuren werden in starker Natronlauge gelöst und mit Aktivkohle behandelt. Durch Salzsäure wird die Säure in Freiheit gesetzt und auf der Nutsche mit kaltem Wasser gewaschen. Diese Behandlung wiederholt man noch ein- bis zweimal und trocknet hierauf die Säure bei 40—50°. Das Benzoylderivat erhält man durch Zugabe von 0,2 *ccm* Benzoylchlorid zu einer Lösung von 0,2 *g* der Säure in 10 *ccm* n-Sodalösung und kräftiges Schütteln bis zum Verschwinden des Geruchs nach Benzoylchlorid. Ein Niederschlag wird abgesaugt und das Filtrat durch Zusatz von etwa 20% reinstem Natriumchlorid ausgesalzen. Der Niederschlag wird mit dem zuerst erhaltenen vereinigt; beide werden in 10 *ccm* Wasser von 40° gelöst, mit Aktivkohle behandelt und neuerlich ausgesalzen. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Behandlung neutralisiert man gegen Phenolphthalein, streicht den abgesaugten Niederschlag auf Ton auf und trocknet im Exsiccator. Bei disubstituierten Säuren verdoppelt man die Menge der Sodalösung und des Benzoylchlorids. Die Reinigung zur mikroskopischen Untersuchung erfolgt durch Auflösen von 20 *mg* in 2 *ccm* Wasser, nötigenfalls unter Erwärmen, und Zugabe von gepulvertem Natriumchlorid p. A. in Anteilen zu 5 *mg*, wobei man mit der weiteren Zugabe wartet, bis alles

[1]) H. A. Seil, Soap. **10**, 89 (1934); Chem. Trade Journ. **95**, 168 (1934); vgl. diese Ztschrft. **108**, 144 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 654 (1938).

gelöst ist. Wenn eine Trübung bleibt, erwärmt man bis zur Lösung und läßt erkalten. In 15 Min. bis 1 Stde. ist die Krystallisation beendet. Mit einem Glasröhrchen von 0,2 *mm* Weite bringt man einige Kryställchen samt der Mutterlauge auf einen Objektträger.

H- und R-Säure werden am besten durch ihre Benzylisothioharnstoffderivate gekennzeichnet. Das Reagens stellt man her, indem man unter Rühren 126,5 *g* Benzylchlorid zu einer Lösung von 76 *g* Thioharnstoff in 200 *ccm* 40%igen Alkohol fließen läßt und 15 Min. im Dampfbad erwärmt. Das durch Kühlen abgeschiedene Produkt wird mehrmals aus 40%igem Alkohol umkrystallisiert (Schmelzp. 176°). Die Derivate erhält man durch Mischen der kochenden Lösungen von 0,1 *g* der Säure mit 0,2 *g* des Reagenses in je 5 *ccm* 0,2 n-Salzsäure. Die beim schnellen Abkühlen ausgeschiedenen weißen Krystalle krystallisiert man aus 6 *ccm* heißer 0,2 n-Salzsäure um und trocknet sie. Die Krystalle zur mikroskopischen Untersuchung erhält man aus einer 1%igen heißen Lösung in 0,2 n-Salzsäure, indem man bis zum Beginn der Krystallisation abkühlt und dann bei Zimmertemperatur stehen läßt, bis sich genügend Krystalle gebildet haben.

15 wichtige Naphthalinsulfonsäuren sind in einer übersichtlichen Tabelle zusammengestellt. Sind andere Reinigungsmethoden angewendet worden, so ist dies jeweils gesondert vermerkt. Die Refraktionsindices wurden in einem Gemisch von Methylenjodid und Xylol mit weißem Licht bei 20° erhalten und als n_a (Abscisse) und n_o (Ordinate) angegeben.

Darüber hinaus erlaubt die verschiedene Löslichkeit der Benzoylderivate eine Trennung mehrerer Säuren. Z. B. wurde ein Gemisch von je 0,2 *g* 1-Naphthylamin-7-sulfosäure und 2-naphthol-6-sulfosaurem Natrium folgendermaßen getrennt: Der Niederschlag der Benzoylverbindungen wurde abgesaugt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und in 20 *ccm* warmem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten wurde mit der geringsten Menge Natriumchlorid ausgesalzen und mit dem Niederschlag die Reinigung wiederholt. Nach üblicher Weiterbehandlung zeigten sich im Mikroskop die charakteristischen Krystalle der Benzoylverbindung der Schaeffer-Säure. Zum Filtrat wurde Kochsalz gegeben bis zum Auftreten eines leichten Niederschlags, der verworfen wurde. Bei weiterem Salzzusatz entstand ein Niederschlag, der sich als das Benzoylderivat der Cleve-Säure-1,7 erwies.

Nach N. Bunzelman und R. Witenberg[1]) wird die analytische Kontrolle der Herstellung von Dinitro-4,4'-stilbendisulfo-2,2'-säure (DNS) durch Kaliumpermanganat-Oxydation in alkalischem Medium vorgenommen. 10 *g* DNS-Paste werden in 500 *ccm* warmem Wasser suspendiert und durch Zusatz von 4%iger Schwefelsäure in Lösung gebracht, wozu kongosaure Reaktion erforderlich ist. Nach tropfenweisem Zusatz von 10%iger Natriumcarbonatlösung verdünnt man auf 1000 *ccm*. Zur Bestimmung der Amine säuert man 500 *ccm* mit 50 *ccm* konz. Salzsäure an, erhitzt bis zum Sieden und trägt 30 *g* Zinkstaub ein.

[1]) Ind. organ. Chem. (russ.) **3**, 500 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4723 (1938).

Nach 5—10 Min. wird durch ein Filter dekantiert und der Niederschlag zweimal mit je 100 *ccm* Wasser, dann mit 100 *ccm* 25%igem Ammoniak und nochmals mit 100 *ccm* Wasser gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden bei 30—35° mit 0,5 n-Natriumnitritlösung titriert, wobei man zunächst auf schwach saure, nach Zugabe der ersten 10 *ccm* jedoch auf stark saure Reaktion ansäuert. Weitere 50 *ccm* der DNS-Lösung verdünnt man mit 200 *ccm* Wasser, bringt durch Eiszusatz auf 0° und setzt unter Schütteln 3,3mal soviel 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung zu, wie der Verbrauch an 0,1 n-Natriumnitritlösung betragen würde. Nach 2 Min. langem Schütteln säuert man mit 10 *ccm* 4%iger Schwefelsäure an, setzt 2 *g* Kaliumjodid zu, verschließt, schüttelt und titriert mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung zurück.

Die Bestimmung der DNS in der Reaktionsmasse erfolgt ähnlich. Man nimmt die 20—25 *ccm* entsprechende Menge, säuert mit 4%iger Schwefelsäure an und erhitzt 10 Min. auf 75°. Nach dem Erkalten verdünnt man auf 200—300 *ccm* und neutralisiert. Die weitere Analyse erfolgt wie zuvor.

Über die Methoden der quantitativen Bestimmung von Phenol in Phenolaldehydharzen haben G. Petrow und Ja. Schmidt[1]) gefunden, daß die gravimetrische Bestimmung — tropfenweiser Zusatz von Bromwasser zur wäßrigen Lösung bis zum Verschwinden der gelben Farbe, Abfiltrieren des Niederschlags, Auswaschen mit Wasser, Trocknen über Calciumchlorid, Lösen in Äther, der in Petrischalen verdunstet wird, und schließliches Trocknen im Exsiccator — am genauesten ist. Die Lösung des Phenols kann nach drei Methoden gewonnen werden. In jedem Fall wird die alkalische Harzlösung mit 10%iger Schwefelsäure angesäuert. Man kann das Phenol durch Destillation austreiben, kann aber auch die Lösung vor der Destillation filtrieren. Als dritter Weg bleibt eine direkte Bestimmung des Phenols im Filtrat. Nach der ersten Methode erhält man etwas zu hohe Werte, die von den Verfassern auf gleichfalls übergehende Formaldehyd-Kondensationsprodukte und Zersetzungsprodukte zurückgeführt werden.

Nach C. P. A. Kappelmeier[2]) gibt die Bestimmung der Phthalsäure als Kaliumphthalat der Zusammensetzung $C_8H_4O_4K_2 \cdot C_2H_5OH$ nur bei zu langem Trocknen bei 80—90° fehlerhafte Resultate. Eine Kontrolle durch Überführen in Sulfat oder Carbonat ist indessen möglich. Das Salz eignet sich auch zur Ausführung der Fluoresceinreaktion.

Nach A. Kraus[3]) ist der Nachweis von Phthalsäure mit Hilfe der Fluoresceinreaktion zuverlässig, wenn die Schmelze in Gegenwart von Zinkchlorid ausgeführt wird. In schwach alkalischem Wasser tritt hellgelbe (grüne) Fluorescenz auf. In neutraler Lösung zeigt sich unter der Analysen-Quarzlampe hellgelb-grüne Luminescenz. Schließlich kann man auch das Fluorescein in Eosin überführen.

---

[1]) Ind. organ. Chem. (russ.) **2**, 102 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1292 (1937). — [2]) Farben-Ztg. **41**, 161 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1031 (1937); vgl. hierzu diese Ztschft. **121**, 379 (1941). — [3]) Farben-Ztg. **41**, 111 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1031 (1937).

Zur Analyse von Phthalsäure und Phthalaten schlagen A. Ruff und Mr. A. Krynicki[1]) vor, das durch Verseifen des Phthalates mit äthanolischer Kalilauge gebildete Kaliumphthalat mit Alkohol-Äther (3:1) auszuwaschen und im Platintiegel zu Kaliumcarbonat zu verbrennen, da die Wägung als $C_8H_4O_4K_2$. C_2H_5OH bei der Trocknung bei 80—90° stets einen Gewichtsverlust ergibt. Phthalsäure wird durch Phenolphthaleinbildung nachgewiesen, wozu man die Probe mit Phenol und etwas konz. Schwefelsäure zum beginnenden Sieden erhitzt. Dann löst man in Wasser und macht mit Kalilauge alkalisch.

Eine gasometrische Bestimmung von Carboxylgruppen in Aminosäuren ist nach D. D. van Slyke und R. T. Dillon[2]) durch Umsetzung mit Ninhydrin möglich, wobei je Carboxylgruppe 1 Mol Kohlendioxyd frei wird. Peptide geben keine Gasentwicklung. Ebenso reagieren acetylierte Aminosäuren, Aminosäureester und Amide sowie Derivate, in denen beide Wasserstoffatome der Aminogruppen ersetzt sind, nicht. β-Aminosäuren setzen sich langsamer um als die entsprechenden α-Derivate. Asparaginsäure gibt 1,9 Mol, Lysin rasch 1 Mol; ein zweites entwickelt sich nur langsam. Die verwendete Apparatur ist bereits früher von D. D. van Slyke und J. M. Neill[3]), sowie von D. D. van Slyke, I. H. Page und E. Kirk[4]) beschrieben worden; es wurden lediglich einige unwesentliche Änderungen angebracht. An Reagenzien benötigt man:

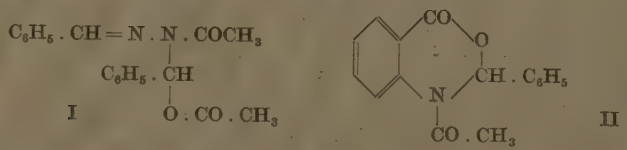
1. Ninhydrin. — 2. Zwei Citronensäurepuffer, und zwar für den p_H-Wert 4,7 [17,65 *g* Trinatriumcitrat ($Na_3C_6H_5O_7$. 2 H_2O) und 8,40 *g* kryst. Citronensäure] und für den p_H-Wert 2,5 (2,06 *g* Trinatriumcitrat und 19,5 *g* Citronensäure). Die Bestandteile werden in einem Achatmörser gut verrieben, wobei sie leicht zusammenbacken. Das Pulvern wird noch zweimal wiederholt. — 3. Kohlensäurefreie 0,5 n-Natronlauge. — 4. 5 n-Natronlauge, die man durch Verdünnen von 50%iger Lauge mit 3 Raumteilen Wasser erhält. — 5. Ungefähr n-Milchsäure, die durch Verdünnen von 1 Raumteil der Säure (D 1,20) mit Wasser auf 10 Teile erhalten wird. Die Probe soll 0,3—0,6 *mg* Carboxylkohlenstoff enthalten und wird in 1 *ccm* Wasser gelöst. Nach Zusatz von drei Siedesteinchen und 50 *mg* Citratpuffer für den p_H-Wert 4,7 (bei Lysin verwendet man den Puffer für den p_H-Wert 2,5) kocht man kurz auf. Aus dem Einfüllgefäß läßt man in das mit Quecksilber gefüllte Absorptionsgefäß genau 2 *ccm* 0,5 n-Natronlauge fließen und verbindet mit dem Reaktionsgefäß. In letzteres hat man zur Probe zuvor noch 50 *mg* Ninhydrin gegeben. Es wird 3 Min. lebhaft gekocht und das entstandene Gas unter leichtem Erwärmen durch Heben und Senken des Quecksilberbehälters sechsmal in die Absorptionskammer und zurück getrieben. Dieser Vorgang wird wiederholt und schließlich das nichtabsorbierte Gas durch den Dreiweghahn ausgetrieben. Zur Vorsicht wird nun abermals der Absorptions-

[1]) Farben-Ztg. **41**, 111 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1031 (1937). — [2]) Compt. rend. Lab. Carlsberg **22**, 480 (1938). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **61**, 523 (1924); vgl. diese Ztschrft. **75**, 46 (1928). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **102**, 635 (1933); vgl. diese Ztschrft. **101**, 229 (1935).

vorgang wiederholt. Aus der Natronlauge wird durch Zusatz von 1,5 *ccm* Milchsäure das Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt und der Druck des entwickelten Gases bei einem Volumen von 2 *ccm* gemessen (p_1). Das Gas wird durch Zusatz von 0,5 *ccm* 5 n-Natronlauge wieder absorbiert und neuerlich der Druck für 2 *ccm* bestimmt (p_0). In einer 2. Probe ohne Gegenwart von Aminosäure wird das entstandene Kohlendioxyd (c) bestimmt. Der Carboxyl-Kohlenstoffgehalt berechnet sich nach: $P_{CO_2} = p_1 - p_0 - c$, wobei c die Differenz $p_1 - p_0$ der Leerbestimmung ist. Der Druck P_{CO_2} ist mit einem Faktor, der temperaturabhängig ist, zu multiplizieren. Die Faktoren werden in einer Tabelle angegeben.

Der mikro-krystalloskopische Nachweis organischer Anionen durch ihre unlöslichen Silbersalze gelingt nach G. Denigès[1]) mühelos bei Anwendung einiger Kunstgriffe. In nur wenigen Fällen entstehen die mikrokrystallinen Silbersalze beim Zusammenbringen der wäßrigen Säurelösung mit neutraler 3%iger Silbernitratlösung. Hier hilft die Anwesenheit von Ammoniak, selbst wenn es nur Spuren sind. Es genügt bereits, den Objektträger mit der Probelösung in eine Ammoniak enthaltende Atmosphäre zu halten. Beim Zusatz eines Tropfens Silbernitrat entsteht die Fällung. Bei flüchtigen Säuren kann man eine Trennung von nichtflüchtigen Stoffen vornehmen, wenn man einige Tropfen der Probe in ein 15—20 *mm* hohes Gefäß bringt und einen Objektträger mit einem Tropfen einer ammoniakalischen Silbernitratlösung darüberlegt. Salze werden mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure zersetzt. Sehr verdünnte Lösungen nichtflüchtiger Säuren werden auf einem Objektträger bei möglichst tiefer Temperatur zuvor eingeengt.

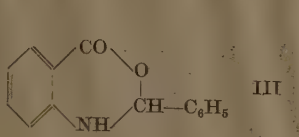
Bei der Untersuchung der Reaktion von Säureanhydriden mit Anilen fanden H. R. Snyder, R. H. Levin und P. F. Wiley[2]), daß in wasserfreiem Äther Benzalazin und Maleinsäureanhydrid nicht reagieren. In wasserhaltigem Äther entstehen dagegen Benzalmaleinhydrazin und Benzaldehyd. Weiterhin wurde gefunden, daß bedeutend mehr des Reaktionsproduktes von Acetanhydrid und Benzalanilin (I) entsteht, wenn man geringe Mengen Essigsäure zusetzt. Entgegen früheren Auffassungen wird angenommen, daß zuerst Anlagerung von Essigsäure stattfindet, die im weitern Verlauf der Reaktion wieder abgespalten wird und erneut in den Kreislauf eintritt.



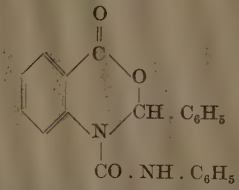
Die Reaktion von Benzalazin und Acetanhydrid führt bei Zusatz von Essigsäure nicht zu I, aber bei Zusatz von Wasser entstehen in guten Ausbeuten sym.-Diacetylhadrazin und Benzalacetylhydrazin. Benzal-

[1]) Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux **76**, 173 (1938). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **60**, 2025 (1938).

anthranilsäure gibt mit Essigsäureanhydrid ein Derivat des Metoxazins (II), dessen Bildung man durch Addition von Acetanhydrid oder Essigsäure, aber auch durch innermolekularen Ringschluß zum Metoxazin III, mit nachfolgender Acetylierung zu II, erklären kann.



III



IV

Für den zweiten Reaktionsverlauf spricht, daß aus Benzalanthranilsäure und Phenylisocyanat ein Phenylharnstoffderivat der Formel IV erhalten wird. Die Messung der Infrarot-Absorption beweist die Existenz einer cyclischen Form der Benzalanthranilsäure.

Die Erwartungen, Maleinsäure-, Bernsteinsäure- oder Phthalsäureanhydrid mit Benzalanthranilsäure in wasserfreiem Medium unter ähnlichen Bedingungen umsetzen zu können, wurden nicht erfüllt. Die Bildung eines Oxazolins aus o-Benzalaminophenol und Acetanhydrid ist durch einfachen Ringschluß erklärbar. Wie die Aufnahme der Infrarot-Absorptionskurve beweist, liegt o-Benzalaminophenol in Tetrachlorkohlenstofflösung bei Zimmertemperatur vollständig in der cyclischen Form vor.

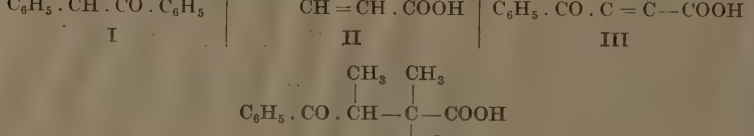
Benzalmaleinhydrazin (F 183°) entsteht beim 4tägigen Stehen einer Lösung von 5,2 *g* Benzalazin und 2,5 *g* Maleinsäureanhydrid in 75 *ccm* mit Wasser gesättigtem Äther. Aus der ätherischen Mutterlauge wird nach Reinigung über die Bisulfitverbindung Benzaldehyd erhalten, der mit Phenylhydrazin in Benzalphenylhydrazin (F 156—157°) übergeführt wurde. Beim 2stündigen Kochen von 0,805 *g* Benzalmaleinhydrazin mit 150 *ccm* Wasser entsteht Benzalazin. Das Filtrat wird im Meßkolben auf 250 *ccm* verdünnt. 50 *ccm* dieser Lösung verbrauchten zur Neutralisation gegen Phenolphthalein 16,2 *ccm* einer 0,0502 n-Natronlauge. Die neutralisierte Lösung wurde mit 2 *ccm* Benzaldehyd geschüttelt, wobei sie infolge der neuerlichen Bildung von Maleinsäure wieder sauer wurde. Zur neuerlichen Neutralisation wurden wiederum 16,2 *ccm* der obigen Lauge verbraucht.

Im experimentellen Teil werden weiter noch die Reaktionen zwischen Benzalanilin und Acetanhydrid in Gegenwart von Essigsäure, Benzalazin, Acetanhydrid und Wasser, Benzalanthranilsäure und Phenylisocyanat, sowie die Umsetzung von Benzalanthranilsäure mit Malein-, Bernstein- und Phthalsäure-anhydrid, die in Gegenwart von Feuchtigkeit zu sauren o-Carboxyaniliden führt, genau beschrieben.

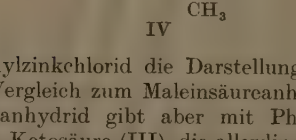
Einige Reaktionen von Malein- und Dimethylmaleinsäureanhydrid mit Organometallverbindungen beschreibt D. St. Tarbell[1]). Die Einwirkung von Aryl-Grignard-Reagenzien auf Säure-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **60**, 215 (1938).

anhydride ist manchmal der Reaktion nach Friedel-Crafts zur Darstellung von Acrylsäuren überlegen. Bei der Reaktion von 1 Mol Maleinsäureanhydrid mit 4 Molen Phenylmagnesiumbromid entsteht neben 2-Phenyl-3-benzoyl-propionsäure hauptsächlich Desyl-acetophenon (I). Setzt man bei 0° 1 Mol Anhydrid mit einem Mol der Grignardverbindung um, so wird zwar wenig 2-Phenyl-3-benzoyl-propionsäure, aber keine 3-Benzoylacrylsäure (II) gefunden. Dagegen ermöglicht das weniger



I II III



IV

reaktionsfähige Phenylzinkchlorid die Darstellung von II mit 26%iger Ausbeute. Das im Vergleich zum Maleinsäureanhydrid reaktionsträgere Dimethylmaleinsäureanhydrid gibt aber mit Phenylmagnesiumbromid glatt die ungesättigte Ketosäure (III), die allerdings von einer Säure, der in Analogie zur Phenylbenzoylpropionsäure die Formel IV zugeschrieben wird, begleitet ist. Die Reaktion zwischen Phenylmagnesiumchlorid (A) und Maleinsäureanhydrid (B) wird in ätherischer Lösung bei 0° ausgeführt, wobei man unter Rühren A zu B tropfen läßt. Man erhält nach üblicher Aufarbeitung ein Säuregemisch, aus dem durch fraktionierte Fällung der Lösung in Benzol mit Ligroin 2-Phenyl-3-benzoyl-propionsäure (F 154 bis 148°) erhalten wird. Um Phenylzinkchlorid mit Maleinsäureanhydrid umzusetzen, gibt man eine Lösung von 16,4 *g* frisch geschmolzenem Zinkchlorid in 40 *ccm* absolutem Äther tropfenweise zu einer Grignardlösung aus 15,7 *g* Brombenzol und 2,4 *g* Magnesium. Während ½ Stde. läßt man eine Lösung von 8,8 *g* Maleinsäureanhydrid in 90 *ccm* absolutem Äther unter Rühren zutropfen und kocht dann unter weiterem Rühren noch 1½ Stdn. unter Rückfluß. Die Aufarbeitung geschieht in üblicher Weise. Die Säurefraktion wird in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Der Niederschlag wird mehrfach aus Ligroin und Benzol-Petroläther umkrystallisiert (F 94—95°). Die Ausbeute an II beträgt 4,2 *g* (= 26%).

Die Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Dimethylmaleinsäureanhydrid ergibt, nach Trennung der Säurefraktion durch Extraktion mit heißem Benzol, einen Rückstand von IV (F 183—185°), und aus der benzolischen Lösung Krystalle von III, die nach Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 65—67° oder 92—94° (Dimorphie) schmelzen. Bei der Einwirkung von 0,045 Molen Dimethylmaleinsäureanhydrid auf 0,1 Mol Phenylmagnesiumbromid in gleicher Weise entsteht IV, daneben eine Substanz vom F 90—93°, die anscheinend mit IV stereoisomer ist.

P. Kainrath.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker. Lina Keil. W. Dehio.

Untersuchung von Vitaminen. F. Grandel und H. Neumann[1]) befassen sich mit der Bestimmung von α-Tocopherol, dem Vitamin E. Die Verfasser bringen eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Methoden zur Bestimmung von Vitamin E. Es wird eine physikalisch-chemische Methode zur Untersuchung von Fettstoffen mit niedrigem Gehalt an Vitamin E, eine Abänderung der Arbeitsvorschrift von A. Emmerie und Chr. Engel[2]), vorgeschlagen: 1 *g* Substanz mit einem Gehalt von nicht mehr als 0,05% $\alpha + \beta$-Tocopherol wird mit 1 *ccm* alkoholischer 0,2%iger EisenIII-chloridlösung durchgeschüttelt. Sofort nach der Zugabe der EisenIII-chloridlösung setzt man eine Stoppuhr in Gang. Zur Mischung gibt man nun 1 *ccm* alkoholische 0,5%ige α-α'-Dipyridyllösung und nach dem Mischen 10 *ccm* Äthylalkohol und 10 *ccm* Benzol. Jetzt wird wieder gut gemischt. Man füllt dann die rosa- bis rotgefärbte Flüssigkeit in eine 10 *ccm*-K-P-G-Küvette des lichtelektrischen Colorimeters und bestimmt die prozentuale Absorption. Vom ersten Mischen bis zum Ablesen der Absorption müssen genau 2 Min. vergangen sein. Mit Hilfe einer mit reinem Tocopherol aufgestellten Eichkurve bestimmt man den Gehalt von $\alpha + \beta$-Tocopherol.

H. W. Meenen[3]) hat die beschriebene Methode zur Bestimmung von Vitamin E zur maßanalytischen Methode umgestaltet. Eine bestimmte Menge Substanz, die etwa 20—30 *mg* Vitamin E enthält, wird in 50 *ccm* Petroläther gelöst und mit 10 *ccm* alkoholischer EisenIII-chloridlösung versetzt. Nach kräftigem Schütteln gibt man nach 10 Min. einen Ammoniaküberschuß oder eine alkoholische 10%ige Laugelösung zu. Die ausgeschiedenen Eisenhydroxyde filtriert man auf einen Frittetiegel, wäscht mit Petroläther fettfrei, mit Wasser seifenfrei und löst den Rückstand in heißer 20%iger Schwefelsäure. Man versetzt dann mit einem Überschuß an Jodkalium und titriert das ausgeschiedene Jod nach 2—3 Min. mit 0,01 n-Thiosulfatlösung zurück; nebenher läuft ein Blindversuch. 1 *ccm* 0,01 n-Thiosulfatlösung entspricht 2,15 *mg* α- und 2,07 *mg* β-Tocopherol.

Mit der Analyse der reduzierenden Substanzen durch Komplexbildung, insonderheit mit der Bestimmung von Ascorbinsäure in Würzen und Weinen, haben sich L. Genevois, L. Gatet und P. Cayrol[4]) befaßt. Von den die Ascorbinsäurebestimmung störenden Substanzen werden Cystein und Glutathion durch Zugabe von 1 *ccm* Formol auf 10 *ccm* Flüssigkeit ausgeschaltet. EisenII-salze entfernt man mittels Kaliumcyanids in Hydrogencarbonat enthaltender

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **79**, 57 (1940). — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 1351 (1938). — [3]) Fette u. Seifen **48**, 608 (1941). — [4]) Congr. Chim. ind. Nancy **18**, I, 93 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2288 (1939).

Lösung. Andere SH-haltige Substanzen werden durch einen Überschuß an Bromessigsäure-Natrium blockiert. Dehydroascorbinsäure wird mittels 2 *ccm* 0,05 n-Cysteinlösung reduziert. Die eigentliche Bestimmung der Ascorbinsäure wird beim p_H-Wert 7 mittels Dichlorphenol-indophenol-Titration vorgenommen. R. Strohecker.

Untersuchung von Eiweiß und Aminosäure. Über die Bestimmung des Reineiweißes bei Verwendung der Metaphosphorsäure als Fällungsmittel berichten G. Pfützer und H. Roth[1]). Das Verfahren ist der Uranylacetatmethode gleichwertig, wenn ein p_H-Wert zwischen 2,5 und 3,5 eingehalten wird und ein allzu großer Metaphosphorsäureüberschuß nicht vorhanden ist. Besonders bei der Untersuchung der löslichen Stickstoff-Fraktion ist das Metaphosphorsäureverfahren empfehlenswert. Gelatine wird zu 90%, Pepton überhaupt nicht gefällt. Das Verfahren ist einfach, rasch und billig.

Mit Glykokollbestimmungen in Nahrungsmitteln haben sich K. Brecht und G. Grundmann[2]) befaßt. Empfohlen wird folgende colorimetrische Methode: Zu 2 *ccm* einer Mischung von 25 Teilen Phosphatpuffer vom p_H-Wert 8.0 und 75 Teilen einer wäßrigen o-Phthaldialdehydlösung gibt man 0,5 *ccm* der neutralen zu untersuchenden Lösung und schüttelt gut um. Nach 2 Min. fügt man 2 *ccm* einer gekühlten Mischung von 5 Volumteilen konz. Schwefelsäure und 30 Volumteilen 95%igem Alkohol zu. Nach weiteren 2 Min. gibt man 5 *ccm* Chloroform zu und schüttelt ½ Min. gut durch. Nach Trennung der Schichten versetzt man 3 *ccm* der Chloroformschicht mit 0,5 *ccm* 95%igem Alkohol und liest im Stufenphotometer bei Filter S 72 ab. Bis zur Ablesung sollen nicht mehr als 10 Min. verstrichen sein. Weiterhin wird eine Eichkurve aufgestellt für Lösungen, die in 0,5 *ccm* 150—600 γ Glykokoll enthalten. R. Strohecker.

Fettuntersuchungen. Über die refraktometrischen Fettbestimmungsverfahren in der Praxis berichtet W. Leithe[3]). Der Verfasser kommt zu dem Ergebnis, daß sich die refraktometrischen Fettbestimmungsverfahren in der Praxis durchaus bewährt haben, so vor allem bei der Untersuchung von Milch und Molkereierzeugnissen, bei Kakao und Schokolade, bei Ölsaaten, bei Seifen und Waschpulver.

Ein neues Verfahren zur refraktometrischen Fettbestimmung in Zuchtmaterial beschreibt P. Schwarze[4]). 2 *g* Schrot werden danach in eine 50 *ccm*-Steilbrustflasche eingewogen und mit 20 *ccm* Salzsäure (0,1 n), etwa 0,5 *g* Pepsin und drei Steinchen aus feuerfestem Material versetzt. Nach dem Verschließen werden die Flaschen 8 Stdn. bei 36—40° geschüttelt, sie verbleiben noch weitere 10 Stdn. im Brutraum und werden dann zum zweiten Mal mit der gleichen Menge Pepsin und 5 *ccm* Benzin versetzt. Nach weiterer 18stündiger Einwirkung des Pepsins wird zentrifugiert, eine Probe der Benzinlösung wird mit einer

[1]) Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **2**, 682 (1939). — [2]) Biochem. Ztschrft. **302**, 42 (1939). — [3]) Chem.-Ztg. **65**, 209 (1941). — [4]) Fette u. Seifen **48**, 602 (1941).

Tropfpipette entnommen und im Eintauchrefraktometer gemessen. Mit Hilfe einer Eichkurve läßt sich der Fettgehalt bestimmen.

Mit der Lichtbrechung des Unverseifbaren von Speisefetten und Ölen haben sich L. Kofler und R. Opfer-Schaum[1]) befaßt. In früher beschriebener Weise[2]) werden 2,5 *g* Fett mit 15 *ccm* alkoholischer 2 n-Kalilauge 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Dann setzt man 10 *ccm* Wasser zu. Die erkaltete Seifenlösung gibt man in einen Scheidetrichter, indem man mit 5 *ccm* 50%igem Alkohol nachspült, wobei Beschmutzung des Schliffes vermieden werden muß. Man gibt dann genau 25 *ccm* Petroläther (Sp. 30—50°) zu und schüttelt 2 Min. durch. Dann wäscht man mit 15 *ccm* 50%igem Alkohol, dem man 2,5 *ccm* alkoholische 2 n-Kalilauge zugesetzt hat, sowie dreimal mit je 15 *ccm* Alkohol. Die Waschflüssigkeit darf zum Schluß, mit der zweifachen Menge Wasser versetzt, gegen Phenolphthalein nicht mehr alkalisch reagieren. Die gereinigte Petrolätherlösung wird auf 2—3 *ccm* abdestilliert, in der früher beschriebenen Weise auf den Objektträger gebracht und mit Glaspulver vom Brechungsexponenten 1,4683 vermischt. Dann wurden die Temperaturen bestimmt, bei denen die Lichtbrechung des Unverseifbaren und die des Glaspulvers gleich sind.

Die Temperaturen, bei denen die Lichtbrechung von Glas und Unverseifbarem gleich ist, liegen bei Schweineschmalz zwischen 120 und 132°, bei Rindertalg zwischen 69 und 116°, bei der Kakao-Preßbutter zwischen 105 und 300, bei Walöl zwischen 55 und 107°, bei Illipefett zwischen 67 und 181°. R. Strohecker.

Untersuchung von Honig und Kunsthonig. Mit der Honigdiastase haben sich H. Jesser und E. Thomae[3]) befaßt, wobei vor allem das Verhalten der Honigdiastase gegenüber Sonnenlicht behandelt wurde. Während ultraviolette Strahlen die Diastase in normalem Honig nicht schädigten, zerstörten sie sie in Honigen, denen man den Farbstoff entzogen hatte. Offenbar schützt der Farbstoff die Diastase vor Lichteinwirkung. Selbst bei einjähriger Bestrahlung sank die Diastasezahl nicht unter 8,3.

J. Großfeld[4]) behandelt die Eignung von Erkennungsmitteln für Kunsthonig. Der Verfasser weist darauf hin, daß die Fiehe-Reaktion zum Nachweis von Oxymethylfurfurol mitunter versagt, daß auch der Kunsthonignachweis mit Hilfe des Sulfates als Erkennungsmittel vielfach ungeeignet ist, weil auch Blatthonige meistens Sulfate enthalten. Es wird deshalb empfohlen, als Erkennungsmittel dem Kunsthonig 10% Stärkesirup oder wahlweise 0,2—0,5% Kartoffelstärke, die beide leicht nachweisbar sind und dabei die Güte des Kunsthonigs nicht beeinträchtigen, zuzusetzen. Der Verfasser schlägt folgenden Analysengang vor: 50 *g* Honig werden in kaltem Wasser gelöst; die Lösung wird in einen 250 *ccm*-Meßkolben gespült, dann wird zur Marke aufgefüllt und

[1]) Fette u. Seifen **48**, 359 (1941). — [2]) G. Gorbach, Fette u. Seifen **47**, 499 (1940). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **81**, 216 (1941). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **78**, 380 (1939).

umgeschüttelt. In 5 *ccm* der Grundlösung prüft man auf Amylase nach A. Auzinger[1]). Im Rest bestimmt man die Dichte und damit den Wassergehalt. 50 *ccm* der Honiggrundlösung werden dann mittels je 1 *ccm* Kaliumeisen II-cyanidlösung und Zinksulfatlösung nach C. Carrez[2]) geklärt, auf 100 *ccm* aufgefüllt und filtriert. Am folgenden Tag wird das Filtrat im 200 *mm*-Rohr polarisiert. Erhält man eine stärkere Rechtsdrehung als — 1,50°, so führt man die Polarisation nach Inversion durch, indem man 25 *ccm* des Filtrates mit 2,5 *ccm* 25%iger Salzsäure 48 Stdn. stehen läßt und dann polarisiert. Das Ergebnis wird mit 2 multipliziert. Die Differenz der beiden Polarisationswerte, mit dem Faktor 5,67 multipliziert, ergibt den Saccharosegehalt in Prozenten. Zur Prüfung auf Stärkesirup versetzt man 1 *ccm* des Carrez-Filtrates mit 1 Tropfen 25%iger Salzsäure und 10 *ccm* 95%igem Alkohol. Tritt sofort oder innerhalb 2 Stdn. eine Opalescenz auf, so ist der Honig mit Stärkesirup bzw. Kunsthonig verfälscht. Verwendet man an Stelle von Äthylalkohol Propylalkohol oder Isopropylalkohol, so liegt, wenn bei Alkoholzusatz keine Opalescenz aufgetreten ist, Blatthonig vor. Tritt auf Zusatz von Bariumchloridlösung zum Carrez-Filtrat eine Sulfattrübung auf, so liegt Kunsthonig oder Blatthonig vor.

Den Rest der 20%igen Honiglösung versetzt man mit einigen Tropfen Formalin, läßt in einem Spitzglas bis zum nächsten Tag absitzen und prüft den Bodensatz mikroskopisch auf Pollenkörner oder Stärke.

C. Griebel und G. Heß[3]) berichten über Vitamin C enthaltende Honige. Die Verfasser fanden, daß das hohe Reduktionsvermögen von Thymian- und Menthahonig tatsächlich auf Ascorbinsäure zurückzuführen ist, was durch Abscheidung der Ascorbinsäure in Form des 2,4-Dinitrophenyldihydrazons bewiesen wurde. Auch Buchweizenhonige enthalten, wenn auch wenig, Ascorbinsäure. Es wird ferner folgende abgeänderte Jodmethode zur Bestimmung der Ascorbinsäure empfohlen. 2—5 *g* Honig werden in der 5—10fachen Menge frisch bereiteter 2%iger Metaphosphorsäure gelöst und nach Zusatz von 1 *g* Kaliumjodid mit 0,01 n-Jodlösung in üblicher Weise titriert. Zweckmäßig setzt man einen Überschuß an Jod zu und titriert den Überschuß nach 30 Sek. zurück. Der Kaliumjodidzusatz soll einen schärferen Umschlag bedingen. Die besprochene Arbeit richtet sich vor allem gegen eine gleichzeitig erschienene Arbeit von E. Becker und R. F. Kardos[4]), die betont, daß Honig kein Vitamin C enthalte.

Mit dem Reduktionsvermögen von Zuckerfütterungs- und unreifen Honigen hat sich R. F. Kardos[5]) befaßt. Der Reduktionswert beider Honigarten übersteigt nicht 2,3 *ccm* 0,01 n-Chloraminlösung für 1 *g*. Normaler Honig weist Werte von 3 *ccm* auf, mit Ausnahme der frischen Frühlingshonige, die die Werte der anderen beiden Honigarten

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **19**, 65 (1910). — [2]) Vgl. J. Großfeld, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **53**, 469 (1927). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **78**, 308 (1939). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **78**, 305 (1939). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **79**, 258 (1940).

besitzen. In einer zweiten Arbeit des Verfassers[1]) über die reduzierenden Substanzen des Honigs wird gezeigt, daß sich das Reduktionsvermögen des Honigs beim Stehen im Korb, beim Umtragen durch die Bienen und außerhalb des Korbes verändert. Im unreifen Honig liegt schon etwas Reduktionsvermögen vor, das sich beim Stehen im Korb erhöht und nach dem Umtragen den charakteristischen Wert erhält. Der Verfasser führt das Reduktionsvermögen auf ein Eiweißspaltprodukt und nicht auf Vitamin C zurück. R. Strohecker.

Untersuchung von Pektin und Cellulosederivten. Mit der Wertbestimmung von Handelspektinen befaßt sich eine Arbeit von A. G. Olsen, R. F. Stuewer, E. R. Fehlberg und N. M. Beach[2]). Zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes verfährt der Verfasser wie folgt: 10 *g* Pektin werden in 60%igem Alkohol, der 50 Vol.-% konz. Salzsäure enthält, suspendiert, indem man 10 Min. lang bis zur Entstehung eines dünnen Breies rührt. Der Brei wird in einem Büchnertrichter mit Säure-Alkohol-Mischung so lange gewaschen, bis im Filtrat keine Färbung und keine Metalle mehr auftreten. Hierauf wäscht man mit 60%igem und dann mit 95%igem Alkohol nach und trocknet das lufttrockene Pektin 16 Stdn. bei 60—65°. Nach dem Abkühlen versetzt man 1 *g* der erhaltenen Substanz mit 2 *ccm* Alkohol und ferner mit 300 *ccm* Wasser, das man schnell und unter ständigem Rühren zugibt. Nachdem die Mischung unter öfterem Rühren 30 Min. gestanden hat, titriert man mit 0,1 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein und berechnet das Äquivalentgewicht. Das Äquivalentgewicht der entsprechenden Pektinsäure bestimmt man anschließend, indem man einen Überschuß von 0,5 n-Natronlauge (20 *ccm*) 2—3 Stdn. einwirken läßt und dann mit 0,5 n-Salzsäure zurücktitriert. Das Äquivalentgewicht der Pektinsäure ergibt sich aus der gesamten Anzahl der in beiden Titrationen verbrauchten Kubikzentimeter 0,1 n-Natronlauge. Außerdem errechnet der Verfasser den Methoxylgehalt auf der Basis 201 für das Äquivalentgewicht des Pektinsäure-Ions. Bestimmt wird ferner die Erstarrungszeit in besonderen Apparaten (Aluminiumbehälter, Höhe etwa 13 *cm*, oberer Durchmesser etwa 8 *cm*, unterer Durchmesser etwa 6 *cm*). Der Behälter ist von einem Wasserbad von 60° umgeben. Die nach einer Standardmethode hergestellten Gelees werden eingefüllt. Man bestimmt die Erstarrungszeit (Endzeit = erster ausgesprochener Tropfen in Geleefestigkeit.) Mittels eines synthetischen Fruchtsaftes wird der Pektingrad bestimmt.

Eine Methode zur Unterscheidung des Pektins von ähnlichen Produkten (Gummi usw.) beschreiben G. Savini und S. Gianferrara[3]). Danach versetzt man 10 *ccm* einer 0,1%igen Pektinlösung mit 6—7 Tropfen 0,25%iger Kaliumpermanganatlösung. Hierbei tritt Malagafarbe mit leicht grüner Fluorescenz auf. Traganth erzeugt bei gleicher Behandlung eine weinrote Farbe, Gummi arabicum und Rosaceengummi werden ziegelrot, isländisches Moos wird erst weinrot,

[1] Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **82**, 33 (1941). — [2]) Ind. Eng. Chem. Industrial Edition **31**, 1015 (1939); durch Chem. Ztg. **63**, 627 (1939). — [3]) Ann. Chim. applicata **29**, 111 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1440 (1940).

nimmt beim Kochen dann aber eine gelbbraune Färbung an. Agar-Agar wird leuchtend ziegelrot.

Mit dem Nachweis von Cellulosederivaten in Lebensmitteln hat sich C. Griebel[1]) befaßt. Am einfachsten weist man Cellulosederivate mit Hilfe des Mikroskops nach. In teigwarenartigen Erzeugnissen kann der Nachweis erst nach Beseitigung der in den wäßrigen Auszug übergegangenen Eiweißstoffe auf chemischem Wege erbracht werden, da hier der mikroskopische Nachweis versagt. Die Beseitigung der Eiweißstoffe erfolgt nach C. Carrez[2]). Der Nachweis der Tylose wird in folgender Weise erbracht: 5 *g* der grobgemahlenen Masse läßt man mit 25 *ccm* Wasser und 1 Tropfen Toluol unter öfterem Schütteln über Nacht stehen. 10 *ccm* Filtrat versetzt man nacheinander mit je 0,5 *ccm* Zinksulfatlösung und KaliumeisenII-cyanidlösung nach Carrez und zentrifugiert. Zu 1 *ccm* der klaren Flüssigkeit gibt man 2 Tropfen 10%ige Tanninlösung. In Gegenwart von noch 0,5% Tylose tritt im Gegensatz zum Leerversuch eine starke Trübung auf. Zum Nachweis von „Fondin" oder von einem mit Z bezeichneten Cellulosederivat verwendet man nur je 0,3 *ccm* Zinksulfat- und KaliumeisenII-cyanidlösung und 2 *ccm* der klaren Flüssigkeit für die Reaktion. Johannisbrotkernmehl wird mikroskopisch erkannt, Pektin erkennt man an der Färbung durch 20%ige Kupfersulfatlösung, mit der Tylose nicht reagiert. Fondin liefert mitunter im Gegensatz zu Pektin mit 10%iger Silbernitratlösung und auch mit 1%iger Lanthanacetatlösung eine Fällung.

Tylosen sind Methyläther der Cellulose, „Fondin" und „Z" enthalten kein Methoxyl, es handelt sich bei beiden um das Natriumsalz einer Celluloseglykolsäure. R. Strohecker.

Untersuchung von Essig. Mit der Silberstimmung in katadynisierten Essigen und Fruchtsaftlimonaden hat sich O. Noetzel[3]) befaßt. Der Verfasser empfiehlt hierzu die Feiglsche Reaktion, die auf der Bildung einer roten Silberverbindung mit Paradimethylaminobenzylidenrhodanin beruht. Notwendig ist vorherige Zerstörung der organischen Substanz, wozu sich die Veraschung mit nachfolgender Soda-Salpeter-Schmelze eignet. Für Limonaden wird eine Silberbestimmung nach einem Anreicherungsverfahren empfohlen: 200—300 *ccm* Essig oder 100 *ccm* Limonade werden in einem Kjeldahlkolben auf 30 *ccm* eingedampft und mit 30—40 *ccm*, bei Limonade mit 60—70 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) so lange erhitzt, bis die Entwicklung roter Dämpfe nachgelassen hat. Dann setzt man 6—7 *ccm*, bei Limonade 7—8 *ccm* konz. Schwefelsäure zu und kocht unter Hinzutropfen von Salpetersäure bis zur Farblosigkeit der Flüssigkeit. Unter tropfenweisem Zusatz von Perhydrol führt man die Zerstörung zu Ende. Die vollkommen klare Lösung verdünnt man 4fach und setzt für 5 *ccm* Schwefelsäure 45 *ccm* 10%iges Ammoniak zu. Man kocht einige Minuten, filtriert,

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **81**, 209 (1941). — [2]) Vgl. J. Großfeld, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **53**, 469 (1927). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **78**, 315 (1939).

wäscht mit Ammoniak aus, neutralisiert gegen Lackmus mittels Ammoniaks und füllt nach Zusatz von 1 Tropfen 10%igem Ammoniak auf 100 *ccm* auf. Zu 25—30 *ccm* dieser Lösung gibt man 0,1 *ccm* Aceton-Rhodan-Reagens (0,03 *g* Paradimethylaminobenzylidenrhodanin in Aceton) und beobachtet die Färbung. Rein gelbe Farbe spricht für Abwesenheit von Silber. Orangefärbung oder Rotfärbung spricht für die Gegenwart von Silber. Man colorimetriert dann in üblicher Weise gegen eine Silberlösung, indem man bestimmte Mengen der Silberlösung mit 1 Tropfen 10%igen Ammoniaks versetzt und dann auf das gleiche Volumen wie die Stammlösung (25—30 *ccm*) auffüllt.

R. Jungkunz[1]) teilt eine abgeänderte Methode zur Bestimmung des Acetylmethylcarbinols in Gärungsessigen mit. Danach werden 50 *ccm* Gärungsessig (Doppelessig muß verdünnt werden) in einem 150 *ccm*-Kölbchen mit 5 *g* EisenII-sulfat ($FeSO_4 . 7 H_2O$), 10 *ccm* 50%iger EisenIII-chloridlösung und etwas Bimsstein versetzt. Man schließt an einen Zächschen Kühler an und verwendet als Vorlage ein 100 *ccm*-Erlenmeyerkölbchen, das bei 50 *ccm* eine Marke trägt und 1 *ccm* 10%iger Nickelchloridlösung ($NiCl_2 . 6 H_2O$), 2 *ccm* 20%ige Hydroxylaminchloridlösung sowie 7 *ccm* 10%ige Ammoniumchloridlösung enthält. Das Kühlerende muß in die Vorlage eintauchen. Man heizt 20 Min. langsam an und destilliert innerhalb 40 Min. 40 *ccm* Destillat über. Man senkt dann die Vorlage so, daß weitere 2—3 *ccm* Destillat die Kühlerwandung abspülen, während man von außen abspritzt. Hierauf setzt man sofort 10 *ccm* 10%iges Ammoniak zu, wobei sofort rotes Nickeldimethylglyoxim ausfällt. Mit einem kleinen Trichter bedeckt läßt man das Kölbchen 1½ Stdn., vom Beginn des Anheizens gerechnet, auf einem Wasserbad stehen, darauf stellt man es 2 Stdn. in Wasser von 12—15°. Hierauf filtriert man den Niederschlag in ein gewogenes Allihn-Rohr, wäscht mit etwa 25 *ccm* gekühltem Wasser und trocknet 1½ Stdn. bei 105°. Nach dem Erkalten wird gewogen. Durch Multiplikation der Anzahl Milligramme Niederschlag mit 12,2 erhält man die Anzahl Milligramme Acetylmethylcarbinol im Liter.

Über die quantitative Schätzung von Essigälchen in handelsüblichen Essigen berichtet C. Monikovskis[2]). Der Verfasser empfiehlt folgendes Verfahren: Der zu untersuchende Essig wird gut gemischt. Eine bestimmte Menge davon gibt man in ein Gefäß, fügt eine alkoholische oder wäßrige Jodeosinlösung (0,5—1,0%) zu und erhitzt zum Sieden. Die Älchen werden hierbei getötet und gefärbt. Sie setzen sich auf dem Boden ab. Nunmehr filtriert man durch eine poröse, mit Filterstoff bedeckte Platte möglichst gleichmäßig und wäscht mehrmals mit essigsäurehaltigem Wasser aus. Man zählt dann die Älchen, die sich gut von dem weißen Stoff abheben. Der Verfasser schlägt vor, einen Essig dann als unbrauchbar für menschliche Genußzwecke anzusehen, wenn er mehr als 150 Älchen im Liter enthält.

R. Strohecker.

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **31**, 213 (1940). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **31**, 264 (1940).

Stärke- und Zuckerbestimmungen. Eine ausführliche Arbeit über die Bestimmung der Stärke bringt J. Terrier[1]). Bei Mehlen liefert die Methode von Th. v. Fellenberg[2]) in bestimmten Fällen (Reis, Kartoffel, Banane, Roggen, Hafer) unzureichende Ergebnisse. Der Verfasser hat daher die Methode v. Fellenberg, die auf der Löslichkeit der rohen Stärke in Calciumchloridlösung beruht, etwas abgeändert: 0,2—0,3 *g* Substanz werden mit Wasser zu einem Teig angerührt, dann setzt man 10 *ccm* Calciumchloridlösung (1 +1, neutral) zu, mischt, erhitzt und hält 8 bis 9 Min. in leichtem Sieden. Nach dem Abkühlen bringt man in einen 50 *ccm*-Meßkolben, setzt 5 *ccm* Mayers Reagens (1,35 *g* Quecksilberchlorid +5 *g* Kaliumjodid in 100 *ccm*) zu und füllt zur Marke auf. Nach ½ Stde. filtriert man durch einen Goochtiegel. 10 *ccm* des leicht opalescierenden Filtrates werden in einem großen Zentrifugierrohr (100 *ccm* Inhalt) mit 70 *ccm* Alkohol unter kräftigem Rühren vermischt. Man trennt den gebildeten Niederschlag durch Zentrifugieren ab, dekantiert, wäscht dreimal mit je 10 *ccm* Alkohol bei 80° aus und verjagt den Alkohol bei 50—60°. Hierauf läßt man 10 *ccm* 3 n-Salzsäure 45 Min. lang auf dem Wasserbad einwirken, um die Stärke zu hydrolysieren. Die gebildete Glucose wird nunmehr nach I. M. Kolthoff[3]) jodometrisch bestimmt. — Auch für die Stärkebestimmung in sonstigen Lebensmitteln kann die Methode verwendet werden, falls gewisse Korrekturen angebracht werden, mit Ausnahme von zwei Fällen, nämlich 1. wenn zugleich Glykogen zugegen ist und 2. wenn die Stärke in gekochtem Zustand vorliegt. Im ersteren Fall wird man mit der ursprünglichen Fellenbergmethode[2]) zum Ziel gelangen, im zweiten Fall wird man das Verfahren von E. Ewers[4]) anwenden.

In einer zweiten Arbeit teilt J. Terrier[5]) die Faktoren für die verschiedenen Stärkearten mit, mit denen die verbrauchten Kubikzentimeter 0,1 n-Jodlösung zu multiplizieren sind:

Arrowroot-Stärke .	0,00830	Erbsenstärke	0,00915
Sagostärke	0,00835	Haferstärke	0,00920
Kartoffelstärke, Mais	0,00845	Roggen- u. Gerstenstärke	0,00925
Hirsestärke	0,00875	Bananenstärke	0,00925
Getreidestärke . . .	0,00900	Kastanienstärke	0,00950

Über Versuche zur Bestimmung des Zuckerzusatzes in Gebäcken berichtet Th. v. Fellenberg[6]). Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Saccharose lieferten keine genauen Ergebnisse. Der Verfasser empfiehlt, den zugesetzten Zucker aus der direkten Reduktion mit Fehlingscher Lösung zu berechnen, wobei man als positiven Fehler die vorhandene Lactose und Maltose, als negativen Fehler den bei der Teiggärung verschwundenen Invertzucker in Ansatz zu bringen hat.

R. Strohecker.

---

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **31**, 305 (1940). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **77**, 231 (1929). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **45**, 131 (1923). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **59**, 36, 203 (1920). — [5]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **32**, 59 (1941). — [6]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **31**, 238 (1940).

Mit der elektrometrischen Bestimmung kleiner Kupfermengen und Bleimengen in Nahrungsmitteln hat sich M. S. Sacharjewski[1]) befaßt. Es wird empfohlen, Kupfer und Blei elektrolytisch auf Platin als Cu bzw. PbO_2 abzuscheiden. Die mit Niederschlag bedeckte Elektrode wird in eine geeignete Lösung getaucht, in die man auch eine Hilfselektrode aus Platin (Oberfläche 10—15 *qcm*) einsetzt. Man verbindet die beiden Elektroden über ein Ampèremeter, hierbei geht Cu bzw. PbO_2 in Lösung. Die Stromstärke wird von Zeit zu Zeit abgelesen und aus den Ablesungen die entwickelte Strommenge berechnet, woraus sich die Cu- und Pb-Gehalte ergeben. Als geeignete Lösungen verwendet man für die Kupferbestimmung gleiche Teile 0,1 n-$CuSO_4$- und 0,02 n-CH_3COOH-Lösungen, bei der Bleibestimmung gleiche Teile aus n-CH_3COOH-Lösung, Wasser und gesättigten Lösungen von Natrium- und Kaliumacetat. Noch 0,01 *mg* Kupfer bzw. Blei ist auf diesem Wege mit 10% Genauigkeit nachweisbar.
R. Strohecker.

Eine jodometrische Zinkbestimmung in Nahrungsmitteln empfehlen A. G. Bossin und S. S. Iofan[2]). Danach wird die Substanz getrocknet, verascht und die Asche in Salzsäure gelöst. Nach Abscheidung der H_2S-Gruppe wird filtriert und das Filtrat nach der Gleichung

$$HgCl_2 + ZnCl_2 + 4\,NH_4CNS = Zn Hg(CNS)_4 + 4\,NH_4Cl$$

behandelt. Auf den Niederschlag läßt man Na_2S einwirken, wodurch ZnS und HgS entstehen. Das Zinksulfid bringt man durch Schwefelsäure in Lösung. Das abgetrennte Quecksilber II-sulfid wird mit einer titrierten Jodlösung behandelt. Der Jodüberschuß wird zurücktitriert. Da der sich vorher abscheidende Schwefel Jod adsorbiert, so löst man ihn vor der Rücktitration in Schwefelkohlenstoff. R. Strohecker.

Mit dem Nachweis von Sudanrot in Lebensmitteln hat sich J. Großfeld[3]) befaßt. Der Nachweis wird wegen der Fettlöslichkeit und der Wasserunlöslichkeit des Farbstoffes erschwert. In Kunstpaprika konnte Sudan wie folgt erkannt werden: 1 *g* Pulver wurde mit je 5 *ccm* Äther und Alkohol versetzt und geschüttelt. Nach dem Absetzen gibt man etwa 2,5 *ccm* konz. Salzsäure zu. Eine deutliche Violettfärbung der Flüssigkeit zeigt Sudan an. R. Strohecker.

Über den Schwefelgehalt von Lebensmitteln als analytische Kennzahl berichtet J. Großfeld[4]). Zur Charakterisierung von Proteinstoffen hat der Verfasser den Gesamtschwefelgehalt und dessen Verhältnis zum Stickstoffgehalt in Form der Schwefel-Stickstoff-Zahl $\left(100 \times \frac{\text{S-Gehalt}}{\text{N-Gehalt}}\right)$ herangezogen. Nach der Proteinart schwankt diese Zahl zwischen 1,3 und 32,9. Den niedrigsten Wert wies Kollagen, den höchsten Keratin auf. Schwefelarm sind Hämoglobin, Legumin, Zein, Edestin und Casein, als schwefelreich können Eieralbumin, Milch- und Blutalbumin angesehen werden

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **7**, 180 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1597 (1939). — [2]) Problems Nutrit. (russ.) **7**, 173 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1597 (1939). — [3]) Chem. Ztg. **64**, 498 (1940). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **82**, 1 (1941).

(Schwefel-Stickstoff-Zahl etwa 11). Einen mittleren Schwefelgehalt weisen Lactoglobulin, Vitellin, Gliadin, Fibrin und die Globuline aus Kartoffeln und Mais auf. Die einzelnen Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt. Der Verfasser hat dann diese Schwefel-Stickstoff-Zahl der Proteine auf die Lebensmittel übertragen. Bei Milch und Milcherzeugnissen liegt die neue Kennzahl bei etwa 5—10, sie steigt mit dem Albumingehalt. Rindfleisch, Schweinefleisch und Rindsleber zeigten Werte von 5,9—7,3. Eiklar wies Werte von 11,7—13,7, Eidotter solche von 7,7—8,2 auf. Zahlreiche andere Daten finden sich im Original.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes wird folgendes Verfahren empfohlen. 1 *g* pulverförmige Substanz wird in einem Silbertiegel von 125 *ccm* Inhalt mit 16 *g* reinstem Kaliumhydroxyd, etwa 4 *g* Kaliumnitrat und 1 *ccm* Wasser versetzt. Bei flüssigen Stoffen unterbleibt der Wasserzusatz, man verwendet so viel Masse wie 1 *g* Trockensubstanz entspricht. Man erhitzt dann vorsichtig, zunächst langsam, dann stärker, bis eine wasserklare Schmelze entstanden ist. Die erkaltete Schmelze löst man in 60—70 *ccm* destilliertem Wasser, spült mit 100 *ccm* destilliertem Wasser in ein Becherglas, gibt 25%ige Salzsäure zu und führt die übliche Sulfatfällung durch. Der Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren in einen Porzellanfiltertiegel filtriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

R. Strohecker.

Eine titrimetrische Bestimmung von Citronensäure auf Grund der photochemischen Fällung der Acetondicarbonsäure beschreibt A. Fiala[1]). Erforderliche Lösungen: 0,01 n-Quecksilbernitratlösung, Nitroprussidnatriumlösung (6 *g* in 30 *ccm* Wasser), Denigèslösung (30 *g* rotes Quecksilberoxyd werden mit Wasser verrieben, langsam unter Verreiben mit 30 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt; dann wird mit Wasser auf 1 *l* aufgefüllt), 15%ige Eisenammoniakalaunlösung, kalt gesättigte Kaliumsulfatlösung, 10%ige Mangansulfatlösung, konz. Kaliumpermanganatlösung. Zur eigentlichen Bestimmung pipettiert man 50 *ccm* Kaliumsulfatlösung in ein 400 *ccm*-Becherglas. Hinzu gibt man 5 *ccm* der zu untersuchenden Citronensäurelösung, die nicht mehr als 12 *mg* Citronensäure enthalten soll, ferner 5 *ccm* Eisenammoniakalaunlösung, 5 *ccm* Denigèslösung und 1 *ccm* Mangansulfatlösung. Man setzt die Mischung zweckmäßig dem Sonnenlicht aus und filtriert am nächsten Tag den Niederschlag ab. Man wäscht kalt aus und gibt zu dem nicht mehr als 200 *ccm* betragenden Filtrat einige Tropfen Permanganatlösung bis zur bleibenden Violettfärbung. Hierauf setzt man gleich einige Tropfen verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung zu. Nach Zusatz von 10 Tropfen Salpetersäure, 6 Tropfen Nitroprussidnatriumlösung und so viel 0,1 n-Natriumchloridlösung (mittels Bürette), daß die Trübung verschwindet, titriert man mit 0,01 n-Quecksilbernitratlösung bis zur schwachen Opalescenz zurück. Die Differenz beider Werte gibt den Verbrauch an. In einem Leerversuch ohne Citronensäurelösung stellt man den Titer der Denigèslösung fest, der etwa 13 *ccm* für 5 *ccm* Denigèslösung beträgt. Der Citronensäuregehalt ergibt sich

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 82, 121 (1941).

dann aus folgender Formel: $C = (T - A) . 0{,}00259\,g$ in 5 *ccm* der verwendeten Lösung, wenn T den Titer und A den Verbrauch im Hauptversuch bedeutet. Die Methode soll genügend genaue Werte liefern.

R. Strohecker.

Mit der Bestimmung des Calorienwertes und der chemischen Zusammensetzung von Nahrungsmitteln mit Hilfe des Calorimeters hat sich B. O. Ljubin[1]) befaßt. Der Verfasser weist darauf hin, daß die calorimetrische Analyse die chemische Analyse des Eiweißes nicht ersetzen kann, da die Eiweißverbrennung im Organismus anders verläuft als in der Bombe. R. Strohecker.

Über gemeinsame Reaktionen der Mehle der echten Kastanie und der Roßkastanie hat Paride Torti[2]) berichtet. Beide geben bei der Behandlung mit konz. Salzsäure in der Kälte eine Gelb-Rosa-Färbung, die in Orange, in der Wärme in Braun, später in Schwarz übergeht. Beim Eindampfen hinterläßt die Lösung einen glänzend schwarzen Rückstand, der von schwefliger Säure entfärbt wird. Eine wäßrige Abkochung der echten Kastanie hinterläßt beim Eindampfen einen hellorangefarbenen, diejenige der Roßkastanie einen himbeerroten Rückstand. Ersterer wird auf Zusatz von Milchsäure gelblich, letzterer gelb- bis braunschwarz. Kalte Schwefelsäure liefert mit der echten Kastanie eine Rosa- bis Schwarzfärbung, die sich mit Formalin zum Niederschlag verdichtet. Mit SO_2 geht die Rosa- bis Schwarzfärbung bei der echten Kastanie in Rotbraun, bei der Roßkastanie in Orange über. Formalin bleibt bei der Roßkastanie hierbei ohne Einwirkung. Kalte Salpetersäure ruft bei der echten Kastanie eine Gelbfärbung hervor, die beim Erwärmen in einen rötlichen Niederschlag übergeht, der mit Schwefelsäure schwarz wird, während Salzsäure ohne Einwirkung bleibt. Bei der Roßkastanie tritt eine Orangefärbung bzw. ein orange Niederschlag auf, der durch Schwefelsäure schwarz wird und durch Salzsäure entfärbt wird. R. Strohecker.

Über die Bewertung von Güte, Reifungs- und Alterungsvorgängen bei Lebensmitteln durch Oxydation der mit Wasserdampf flüchtigen Stoffe berichtet F. Kiermeier[3]). Am besten eignen sich für diese Art der Bewertung sehr einheitliche Lebensmittel wie rohes und raffiniertes Olivenöl. Bei gleichem Ausgangsmaterial lassen sich zur Orientierung über Reifungs- und Alterungsvorgänge wertvolle Hinweise gewinnen. Bei denselben Lebensmitteln verschiedener Herkunft ist auf den Grund der Verdorbenheit mitunter nur schwierig ein Schluß zu ziehen. Der Verfasser empfiehlt folgendes Bestimmungsverfahren: 5 *g* des Lebensmittels, bei feuchten Stoffen 10 *g*, werden in einer Polenskeapparatur (Glasschliffe, 250 *ccm*-Rundkolben) mit 50 *ccm* gesättigter Kochsalzlösung und 10 bzw. 5 *ccm* Wasser der Destillation unterworfen. Man destilliert innerhalb 10 Min. 25 *ccm* über. 10 *ccm* des Destillates werden im Jodzahlkolben mit 10 *ccm* 0,1 n-Kaliumdichromatlösung und 40 *ccm* konz. Schwefelsäure (vorsichtig

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **7**, 105 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3355 (1939). — [2]) Boll. chim.-farm. **78**, 205 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3897 (1939). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **81**, 203 (1941).

unterschichten!) versetzt und nach dem Mischen 15 Min. verschlossen stehen gelassen. Man spült dann mit etwa 300 *ccm* Wasser in einen 750 *ccm*-Erlenmeyerkolben, setzt 5 *g* Kaliumjodid zu und titriert mit 0,1 n-Thiosulfatlösung auf Hellgrün zurück. Nebenher wird ein Blindversuch ausgeführt. R. Strohecker.

Eine Mikro-Kjeldahlbestimmung in Lebensmitteln beschreibt O. Steiner[1]). Verwendet wird die Originalapparatur von Paul Haack, Wien, die aus einem Aufschlußgerät für sechs gleichzeitige Aufschlüsse und einem Destillationsapparat besteht. Als Katalysator verwendet der Verfasser Selen. Die Bestimmung dauert einschließlich Einwage 30 bis 35 Min. R. Strohecker.

Mit der Bestimmung der gesamten schwefligen Säure in Süßmosten hat sich Ch. Schätzlein[2]) befaßt. Der Verfasser fand, daß nach dem Benzidinverfahren bei der Verwendung von Bimsstein zur Verhütung des Siedeverzuges zu niedrige Werte erhalten wurden. Bei Verwendung von Glasperlen wurden Werte erhalten, die mit denjenigen der amtlichen Methode übereinstimmen. Praktisch hinreichend genaue Ergebnisse erzielte der Verfasser auch, wenn er die schweflige Säure in einer Lauge auffing und anschließend nach dem Ansäuern mit 0,02 n-Jodlösung titrierte. Zur Destillation kann man hierbei die gewöhnliche Alkoholbestimmungsapparatur verwenden. R. Strohecker.

Zur Berechnung des Stärkesirups nach Juckenack teilt J. Großfeld[3]) zwei Tabellen mit; die eine gibt die Stärkesirupgehalte für ganze Polarisationsgrade und Extraktgehalte von 0—100%, fortschreitend von 10 zu 10% wieder, die zweite Tabelle enthält die Polarisationsgrade in $^1/_{10}{}^0$, und zwar unterteilt für Extraktgehalte von 66—85%. R. Strohecker.

Die Kupferbestimmung in Konserven nach der Dithizonmethode führt S. M. Nemetz[4]) in folgender Weise durch. 20 *g* zerriebene Substanz werden auf dem Wasserbad vorgetrocknet, mit 2 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und verbrannt. Zur Asche gibt man 10 *ccm* 6 n-Salzsäure, erwärmt 15 Min. auf dem Wasserbad, verdünnt mit Wasser und füllt das Filtrat auf 50 oder 100 *ccm* (bei über bzw. unter 10 *mg* Cu/kg) auf. 5 bzw. 10 *ccm* der Lösung läßt man nach Zusatz von 0,5 *g* Hydroxylaminhydrochlorid oder Hydrazinsulfat 1 Min. aufkochen. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 13 *ccm* 6 n-Salzsäure und schüttelt in einem Scheidetrichter mit 4 *ccm* Dithizonlösung (0,5 *mg*/*ccm* Chloroform) 2 Min. lang. Man läßt absitzen, bringt die Chloroformschicht in einen zweiten, mit 20 *ccm* 0,1 n-Ammoniak beschickten Scheidetrichter und schüttelt durch. Wird der Inhalt rot oder violett, so gibt man in den ersten Scheidetrichter noch 2—4 *ccm* Dithizonlösung zu, schüttelt 1 Min. und führt den Auszug in den zweiten Trichter über. Man wiederholt das Ausziehen so lange, bis die Lösung grün bleibt. Die Chloroformlösung wird in ähnlicher

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 78, 300 (1939). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 79, 164 (1940). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 79, 77 (1940). — [4]) Konserven-, Obst- u. Gemüseind. (russ.) Nr. 3, 11 (1940); durch Chem. Zentrbl 112, I, 1239 (1941).

Weise bis zur Entfärbung der wäßrigen Schicht mit je 30 *ccm* 0,1 n-Ammoniak gewaschen und dann nacheinander mit 20 *ccm* 2%iger Schwefelsäure, 50 *ccm* 0,1 n-Ammoniak und 20 *ccm* 1%iger Schwefelsäure behandelt. Nach Trennung der Schichten läßt man die Chloroformlösung ab, wäscht mit reinem Chloroform nach und füllt die vereinigten Chlorformauszüge mit Chloroform auf 25 *ccm* auf. Danach colorimetriert man gegen Kupfer-Dithizon-Eichlösungen. R. Strohecker.

Bezüglich der solaninhaltigen Kartoffeln teilt Th. v. Fellenberg[1]) seine Erfahrungen mit. Aus seinen Beobachtungen zieht der Verfasser den Schluß, daß die Kulturbedingungen wie Boden und Witterung bei der Solaninbildung eine wesentliche Rolle spielen. Wenn in einem Jahre solaninhaltige Kartoffeln auftreten, so ist damit nicht zu befürchten, daß ihre Nachkommen auch solaninreich sein müssen. R. Strohecker.

Eine Schnellmethode zur quantitativen Bestimmung von Chloroform in Luft beschreibt K. Beyer[2]). Das Verfahren beruht darauf, daß man das Chloroform im Luftstrom über glühendem Platin in einem einfachen Verbrennungsofen zerlegt und das in Freiheit gesetzte Halogen in 2 *ccm* einer chlorfreien Arsenitlösung, der man 8 *ccm* halogenfreie gesättigte Natriumcarbonatlösung zugefügt hat, auffängt. Die mit Eisessig gegen Lackmus neutralisierte Vorlage wird mit 2 *ccm* Eisessig angesäuert, mit 0,1 n-Silbernitratlösung versetzt und der Silberüberschuß elektrometrisch mit 0,05 n-Natriumchloridlösung zurücktitriert. R. Strohecker.

Mit der refraktometrischen Bestimmung der festen Stoffe in Citronensäften befassen sich T. V. Stevens und W. E. Baier[3]). Die Verfasser haben die Beziehungen zwischen den festen Stoffen, dem Brechungsindex bei 20° und den Brixgraden näher untersucht. Für die Bestimmung der Brixgrade durch Refraktometrie wird eine Korrektionstabelle angegeben. R. Strohecker.

Mit der Anwendung der chromatographischen Adsorptionsanalyse auf verschiedene Lebensmittel hat sich P. Balavoine[4]) befaßt. Verschiedene Öle wurden mit Hilfe dieser Methode auf einen Gehalt an künstlichem Farbstoff geprüft. Die Arbeit enthält die Chromatogramme vom Oliven-, Erdnuß-, Soja-, Palm-, Sesam-, Nuß- und Sonnenblumenöl sowie diejenigen von künstlich gefärbten Erdnußölen. R. Strohecker.

Lebensmittelfarbstoffe. Über die Capillaranalyse von Lebensmittelfarbstoffen berichten A. Taub und M. de J. Ortega y Canet[5]). Zur Ausführung der Analyse wurde ein bestimmter Kasten konstruiert, der im Original abgebildet ist. Nach der etwa 30 Min. in Anspruch nehmenden ersten Capillaranalyse wird der erhaltene Streifen mit einer Lösung von Calciumchlorid in 50%igem Aceton behandelt, wodurch der Farbstoff am unteren Teil des Streifens hinaufgewaschen wird. Ferner wird der Einfluß

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **31**, 237 (1940). — [2]) Biochem. Ztschrft. **302**, 287 (1939). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 447 (1939). — [4]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **31**, 220 (1940). — [5]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **28**, 578 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 642 (1940).

von Lösungen von Natriumchlorid, Natriumsulfat, Bariumchlorid, Aluminiumchlorid, Aluminiumacetat sowie der Einfluß von Salzsäure, Essigsäure, Wasser, Ammoniak und Natronlauge auf den capillaren Aufstieg besprochen.

Über die quantitative Bestimmung der Farbstoffkomponenten im Gewürzpaprika berichtet L. v. Cholnoky[1]). Der rote, reife Paprika enthält folgende Polyenfarbstoffe: Capsorubin $C_{40}H_{60}O_4$, Capsanthin $C_{40}H_{58}O_3$, Zeaxanthin $C_{40}H_{56}O_2$, Kryptoxanthin $C_{40}H_{56}O$, β-Carotin $C_{40}H_{56}$ und etwas α-Carotin $C_{40}H_{56}$. Ein klares Bild über die Farbkomponenten erhält man erst durch die chromatographische Adsorptionsanalyse. Hierzu wägt man 0,5—1,5 *g* der gemahlenen Droge in einem 50 *ccm*-Becherglas ab, bringt die Masse dann in einen mit Wattepfropfen (3—5 *mm*) verschlossenen Trichter und extrahiert nach Ausspülen des Becherglases nochmals mit je 10 *ccm* siedendem Benzin (Siedepunkt 60—70°). Man extrahiert so lange, bis nach 5 Min. Wartezeit das Benzin farblos abtropft. Erforderlich sind meist 100—150 *ccm* Benzin. Als Füllung des Adsorptionsrohrs (23 × 3,5 *cm*) verwendet man eine zweifache Säulenfüllung: Die untere Kolonnenhälfte besteht aus $Ca(OH)_2$, die obere Hälfte aus $CaCO_3$. Die erstere Säule bindet die gelben, die letztere die roten Farbstoffe. Die Elution erfolgt mit alkoholhaltigem Benzin. Die einzelnen Fraktionen werden in Scheidetrichtern durch Ausschütteln mit Wasser vom Alkohol befreit. Die über Natriumsulfat getrockneten Benzinlösungen werden auf bekanntes Volumen aufgefüllt und colorimetriert. Als Vergleichslösung dient Azobenzol in alkoholhaltiger Lösung (145 *mg* in 100 *ccm* 96%igem Alkohol) für die roten Farbtöne, für die gelben Töne verdünnt man die Azobenzollösung mit Alkohol auf das Zehnfache.

In einer zweiten Arbeit befaßt sich L. v. Cholnoky[2]) mit der stufenphotometrischen Bestimmung der Paprikafarbstoffe. Der Messung wurden nicht die freien Polyenalkohole, sondern die Palmitate zugrunde gelegt.

Eine praktische Methode zur Bestimmung des Farbstoffes in frischem und gefrorenem Eidotter empfehlen A. W. Turner und V. Conquest[3]). 5 *g* Dotter werden danach mit 95 *ccm* Aceton im Becherglas gleichmäßig verrieben; die Lösung wird dann in eine Neßlerröhre filtriert. Man colorimetriert gegen Lösungen von Dichromat (0,2%, 0,3%, 0,4%, 0,5%, 0,6%, 0,7%). Die Grenze für helle und dunkle Dotter entspricht einer 0,3%igen Dichromatlösung.

Über den chromatographischen Nachweis der künstlichen Färbung von Lebensmitteln berichten H. Thaler und K. E. Schulte[4]). Die chromatographische Analyse wurde so durchgeführt, daß 3 *g* des Untersuchungsmaterials bei 30° mit dem betreffenden Lösungsmittel (Petroläther, Benzol, Aceton oder Pyridin) ausgezogen wurden. Dann wurde filtriert und die Lösung auf Aluminiumoxyd oder Clarit gegeben. Das nach

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **78**, 157 (1939). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **78**, 401 (1939). — [3]) U. S. Egg. Poultry Mag. **45**, 668 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, 1, 1440 (1940). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **79**, 66 (1940).

dem langsamen Durchlaufen erhaltene Chromatogramm wurde mit 30 *ccm* des verwendeten Lösungsmittels nachgewaschen. Auf diese Art haben die Verfasser Lachs und Lachsersatz, Teigwaren und Tomatenmark untersucht, wobei sich die leichte Nachweisbarkeit der künstlichen Färbung durch die chromatographische Analyse ergab. Besonders gute Chromatogramme lieferten Pyridinauszüge.

Mit der Identifizierung von Nahrungsmittelfarbstoffen mit Hilfe der Luminescenz-, Capillar- und chromatographischen Analyse hat sich I. N. Koslov[1]) befaßt. Untersucht wurden künstliche und natürliche Farbstoffe. Am vorteilhaftesten ist das Anfärben auf Wolle sowie das Erzeugen von Capillarringen auf Filtrierpapier und Untersuchung der Ringe unter der Quecksilberlampe. Die natürlichen Farbstoffe von Beeren und Kirschen fluorescierten hierbei nicht. Mittels Capillaranalyse lassen sich Mischungen verschiedener Farbstoffe feststellen. Die chromatographische Analyse eignet sich zur Abtrennung von sauren Farbstoffen.

R. Strohecker.

Im Rahmen der Großzahlforschung in der Lebensmittelchemie behandelt A. Beckel[2]) die Buttersäurezahl. An Hand von Tabellen und Kurven wird die Richtigkeit der Großfeldschen Beurteilungsgrundlagen bewiesen. Der Verfasser empfiehlt deshalb, an Stelle der Reichert-Meißl-Zahl die Buttersäurezahl in Halbmikroausführung zu verwenden.

R. Strohecker.

Aschebestimmung. H. J. Wichmann[3]) führt bei hygroskopischen Aschen die Aschebestimmung in Nahrungsmitteln in Schalen mit gut schließendem Deckel durch und bringt sofort nach der Veraschung zur Wägung.

W. C. Heraeus G. m. b. H.[4]) (Erfinder: Georg Bauer) beschreibt in dem Hauptpatent 699238 die Aschebestimmung von Phosphor enthaltenden Stoffen. 2 *g* fein gepulverter Oligoklas oder 2 *g* feingepulvertes Kaolin werden in einer Platin- oder Quarzschale gleichmäßig ausgebreitet und mit 5 *g* Mehl überschichtet. Man verkohlt zunächst vorsichtig im Mehlveraschungsofen und verascht dann bei 920° vollkommen.

R. Strohecker.

Die Bestimmung von Chloriden in Nahrungsmitteln führen G. E. Grattan und A. Potvin[5]) in folgender Weise durch. 5 *g* Substanz werden mit 200—300 *ccm* Wasser in einen 500 *ccm*-Meßkolben gespült und in Anteilen von 5 *ccm* mit 10—25 *ccm* heißer Kaliumpermanganatlösung (25 *g* $KMnO_4$ in 100 *ccm* kochendem Wasser) versetzt. Nach jeder Zugabe erhitzt man zum Sieden und läßt danach jedesmal wieder abkühlen. Den $KMnO_4$-Überschuß beseitigt man durch H_2O_2. Man füllt dann auf die Marke auf und bestimmt das Chlorid in üblicher Weise.

R. Strohecker.

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **7**, 26 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1597 (1939). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **79**, 128 (1940). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **23**, 680 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 714 (1941). — [4]) D. R. P. 700074 (1940); Zus. zum Hauptpat. 699238; durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 2057 (1941). — [5]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **23**, 425 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 715 (1941).

Zur Bestimmung des Fruchtsaftgehaltes in Tafelgetränken empfehlen H. Mohler, W. Hämmerle und J. Hartnagel[1]) die Bestimmung des Kalium-Ions und des Phosphat-Ions. Zur Bestimmung des Kalium-Ions dampft man 100 *ccm* Tafelwasser ein und verascht den Rückstand. Die Asche nimmt man mit 0,5 *ccm* 10%iger Essigsäure auf und filtriert nach Zusatz von 20 *ccm* heißem Wasser durch ein Filter in ein 100 *ccm*-Becherglas. Dann setzt man 2,42 *g* Natriumcobaltinitrit in 10 *ccm* Wasser zu. Man läßt über Nacht stehen, bringt dann unter Verwendung von 20 *ccm* Waschflüssigkeit (15 *ccm* Wasser + 5 *ccm* 10%ige Essigsäure) in einen Filtertiegel und saugt ab. Man wäscht mit 20 *ccm* destilliertem Wasser nach und bringt das Filter in ein 300 *ccm*-Becherglas. Nunmehr fügt man eine bestimmte Menge 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung (20—25 *ccm*) und so viel Wasser zu, daß der Tiegel bedeckt ist. Darauf setzt man 20 *ccm* im Verhältnis 1:3 verdünnte Schwefelsäure zu, mischt, erhitzt zum Sieden und läßt 30 Min. erkalten. Der Kaliumpermanganatüberschuß wird jodometrisch bestimmt. — Zur Bestimmung des Phosphat-Ions werden 50 *ccm* Tafelwasser eingedampft und verascht. Der Rückstand wird mit 0,5 *ccm* im Verhältnis 1:3 verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet und mit 20 bis 30 *ccm* heißem Wasser in einen 100 *ccm*-Meßkolben filtriert. Hierzu gibt man 1,4 *ccm* Molybdänblaureagens nach Sch. R. Zinzadze[2]) (Kahlbaum) und füllt unter Umschwenken mit heißem Wasser bis nahe zur Marke auf.

In ähnlicher Weise stellt man sich Vergleichslösungen mit 0,3, 0,5, 0,7, 1,0 *mg* PO_4 her. (Standardlösung = 1,4326 *g* primäres Kaliumphosphat nach Sørensen i. l., 1 *ccm* = 1 *mg* PO_4.) Sämtliche Meßkolben werden 10 Min. in ein siedendes Wasserbad gestellt und dann an der Luft abgekühlt. Nach dem Auffüllen wird colorimetriert. Tafelwässer mit Fruchtsaft sollen in der Regel mindestens 6 *mg* Kalium und 1 *mg* P_2O_5 in 100 *ccm* enthalten. R. Strohecker.

Mit der Identifizierung von Geschmacksstoffen in Handelsprodukten, besonders mit der Bestimmung vom β-Ionon befassen sich J. B. Wilson[3]) bzw. J. B. Wilson und G. L. Keenan[4]). Die Bestimmung wird so durchgeführt, daß man 10—100 *mg* β-Ionon in 5 *ccm* Alkohol löst, mit 95 bis 100 *mg* festem Nitrobenzhydrazid versetzt und auf dem Wasserbad bis zur Lösung erwärmt. Nach Zusatz von 5 *ccm* Wasser entfernt man vom Wasserbad, setzt 0,2 *ccm* Eisessig zu und läßt 2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Tropfenweise gibt man nunmehr 5 *ccm* Wasser zu, läßt 1 Stde. stehen und 48 Stdn. unter Kühlung auskrystallisieren, wäscht mit verdünntem Alkohol und trocknet bei 100°. Durch Multiplikation mit 0,541 erhält man die Menge des β-Ionons. In künstlichen Veilchenölen wurden Gehalte von 52—81,5% β-Ionon ermittelt. Zur Bestimmung des β-Ionons in Himbeeressenzen untersucht man den Ätherauszug des Wasser-

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **32**, 96 (1941). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **106**, 284 (1936). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **22**, 378 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 309 (1940). — [4]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **22**, 389 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 309 (1940).

dampfdestillates auf obigem Weg. — Zur quantitativen Bestimmung von Cumarin verwendet J. B. Wilson[1]) die in alkalischer Lösung auftretende Kuppelung mit Diazo-p-nitranilin. R. Strohecker.

Eine fluorometrische Methode zur Bestimmung des Riboflavingehaltes von Nahrungsmitteln beschreiben A. Z. Hodson und L. C. Norris[2]). Die Substanz wird mit 0,25 n-Schwefelsäure 1 Stde. gekocht, mit Phosphatlösung (Na_3PO_4) nach dem Abkühlen auf einen p_H-Wert von 7—7,5 gepuffert und verdünnt. Ein aliquoter Teil der filtrierten Lösung wird mit Natriumhydrogensulfit- und ZinnII-chlorid-Lösung 5 Min. mit Luft geschüttelt und dann fluorometrisch gemessen. Folgende Reagenzien werden benötigt: 0,25 n-H_2SO_4, eine Phosphatlösung, die 65 g $Na_3PO_4 \cdot 12\,H_2O/l$ enthält; eine saure Acetonlösung aus 3 Raumteilen Aceton und 1 Raumteil n-H_2SO_4; eine Standardriboflavinlösung (50 γ im Kubikzentimeter), durch Zugabe einiger Tropfen Eisessig stabilisiert (dunkel aufbewahren!); eine Lösung von 1 *g* Natriumsulfit und 1 *g* Natriumhydrogencarbonat in 20 *ccm* eiskaltem Wasser (frisch bereiten und in Eis aufbewahren); ZinnII-chlorid-Lösung (10 *g* in 25 *ccm* konz. Salzsäure, 1 *ccm* wird vor Gebrauch mit Wasser auf 200 *ccm* verdünnt). Als Apparatur verwendet man ein Fluorometer mit Blaufilter, ferner eine regulierbare Quecksilber-Dampflampe und ein Multiplexgalvanometer. Das Verfahren beruht darauf, daß Riboflavin in blauem Licht grün fluoresciert, es wird bei schwacher Oxydation und Reduktion nicht gestört. Durch Natriumhydrogensulfit wird es reduziert, durch Luft jedoch leicht reoxydiert. Durch ZinnII-chlorid wird es nicht reduziert. Die Intensität der Fluorescenz wird mittels einer photoelektrischen Zelle gemessen. Das Fluorometer muß öfters geeicht werden.

R. Strohecker.

Mit Indikatoren für Redoxpotential bei der Qualitätskontrolle von Lebensmitteln befassen sich B. E. Proctor und D. G. Greenlie[3]). Die Verfasser empfehlen die Verwendung der abgeänderten Resazurintechnik zur schnellen und genauen Aussortierung von Lebensmitteln mit hohem Bakteriengehalt. Die Methode eignet sich für Hackfleisch, Ei-Inhalt u. a.

R. Strohecker.

Bestimmung von Stickstoff in Sojabohnenmehl und Rapssamenkuchen. Nach Untersuchungen von K. Nakajima und M. Ikeda[4]) sind zum Aufschluß von 1 *g* Sojabohnenmehl oder Rapssamenkuchen höchstens 10 *g* Selen und 10 bzw. 20 Min. zum Nachkochen erforderlich. Dagegen erhöht sich die Dauer des Nachkochens auf 50 Min. bei Verwendung von 10 *g* Kupfersulfat. Die Aufschlußzeit mit Selen ist nur halb so lang wie die mit Kupfersulfat, das auch einen niedrigeren Stickstoffwert liefert.

Lina Keil.

---

[1]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **22**, 392 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 309 (1940). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **131**, 621 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1920 (1940). — [3]) Food Res. **4**, 441 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1440 (1940). — [4]) Bull. agr. chem. Soc. Japan **13**, 116 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3666 (1938).

Zucker. Zur Ermittlung des Aschengehaltes in Rohzucker-Nacherzeugnissen und Melassen haben O. Spengler, K. Zablinsky und A. Wolf[1]) die Aschebestimmung auf elektrometrischem Wege auch für Zuckerfabrikationsprodukte mit höherem Aschegehalt nachgeprüft. Diese ist auch für Nachprodukte und Melassen anwendbar, wenn das Verhältnis Asche:Zuckergehalt durch Zusatz aschefreier Raffinade dem im Ersterzeugnis vorherrschenden angeglichen wird, z. B. 2,5 *g* Nachprodukt + 2,5 *g* Raffinade oder 0,5 *g* Melasse + 4,5 *g* Raffinade.

Für die konduktometrische Aschebestimmung in Rohrmelassen haben D. Lever und M. Mazumder[2]) eine neue Formel ausgearbeitet. Diese lautet: % Sulfat-Asche = Spezifische Leitfähigkeit mal 13900 [1—0,019 (t—20)] +1,25. Hierbei ist t die Temperatur und 0,019 der Temperatur-Koeffizient der Leitfähigkeit.

Daß die konduktometrische Methode der Aschebestimmung sich auch zur Aschebestimmung in Rohzuckern eignet, hat M. Catenacci[3]) in einer Arbeit nachgewiesen.

H. C. S. De Whalley[4]) gibt an, daß die Bestimmung des Wassergehaltes von Melassen und Sirupen verschiedene Werte ergibt, wenn man den Unterschied zwischen dem Austrocknen im Vakuum bei 60° und dem refraktometrisch erhaltenen Wert vergleicht. Speisesirupe mit hohem Invertzucker- und niedrigem Aschegehalt geben gleiche Werte, Rübenmelassen mit niedrigem Invertzucker- und hohem Aschegehalt noch annähernde, Rohrmelassen mit hohem Invertzucker- und Aschegehalt aber refraktometrisch um 3,5% höhere Werte.

Auch K. A. N. Rao und G. N. Gupta[5]) haben den Wassergehalt in Gur (primitives Rohzuckerprodukt) und in Melassen nach verschiedenen Verfahren bestimmt. Sie fanden, daß bei einer Trocknung bei 70° praktisch keine Zersetzung des Invertzuckers eintritt. Die Destillationsmethoden mit Xylol und Perchloräthylen geben nahezu gleiche Werte und sind schneller und einfacher als die Standardmethode, bei der im Vakuum bei 70° getrocknet wird.

Zur Kontrolle des Kochprozesses kann man nach M. Werkenthin[6]) auch die elektrische Leitfähigkeit benutzen, denn nach seinen Beobachtungen nimmt die Leitfähigkeit ab und der Widerstand mit der Konzentration zu und umgekehrt. Auf diese Weise kann man aus den Leitfähigkeitskurven den Verkochungsfortschritt verfolgen.

In einer Arbeit erläutert J. Zamaron[7]) den Einfluß der Temperatur auf die refraktometrische Bestimmung und das

[1]) Ztschrft. Wirtschaftsgruppe Zucker-Ind. **88**, 691 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 269 (1939). — [2]) Int. Sugar-Journ. **38**, 303 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 879 (1937). — Vgl. hierzu diese Ztschrft. **116**, 273 (1939). — [3]) Ind. saccarif. ital. **30**, 222 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2441 (1937). — [4]) Int. Sugar-Journ. **38**, 345 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1277 (1937). — [5]) Journ. Indian. chem. Soc. **3**, 59 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 836 (1941). — [6]) Gaz. Cukrownicza **80**, 390 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2440 (1937). — [7]) Bull. Assoc. Chim. **55**, 789 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 544 (1939).

Volumen der Zuckerlösung und zeigt an einem Beispiel die Auswirkung der Analysenfehler bei der Bestimmung des Reinheitsgrades verschiedener Zuckerprodukte. In der Arbeit wird auch auf ein neues Instrument zur exakten Bestimmung des Brixgrades, das von R. Gallois-Paris konstruiert worden ist, hingewiesen.

Zu p_H- und p_{OH}-Messungen in Zuckerfabrikationssäften bei höherer Temperatur haben O. Spengler, St. Böttger und A. Höfer[1]) eine direkte Bestimmung mittels elektrometrischer Messung sowie die dazu erforderliche Apparatur in einer größeren Arbeit beschrieben.

Zur Analyse von Endbagasse hat E. R. Behne[2]) drei Methoden, und zwar die „Queensland"-[3]), die „Hawai"-[4]), und die „Khainowsky"-[5]) Methode miteinander verglichen. Bei der „Khainowsky"-Methode erhitzt man 1 *g* Bagasse mit 10 *l* Wasser 1 Stde. in einem besonderen Kochgefäß unter Durchleiten von Dampf. Das verdunstende Wasser wird dabei kondensiert und fließt in das Extraktionsgut zurück. Bei der „Hawai"-Methode digeriert man 100 *g* Bagasse in einem gewogenen und mit einem Kondensrohr versehenen Digestionsbecher mit 500 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Sodalösung 1 Stde. im siedenden Wasserbad unter viertelstündigem Durchschütteln. Das verdunstete Wasser wird bei der Polarisation entsprechend berücksichtigt. Bei der „Queensland"-Methode werden ebenso 100 *g* Bagasse mit 980 *ccm* Wasser und 20 *ccm* 5%iger Sodalösung 1 Stde. im siedenden Wasserbad digeriert. In der Arbeit werden die Gründe für die sich bei diesen drei Methoden ergebenden Unterschiede besprochen und ebenso die bei den verschiedenen Methoden der Feuchtigkeitsbestimmung auftretenden Differenzen. Zur Konservierung der entnommenen Proben wird ein Gemisch von Ammoniak und Chloroform im Verhältnis von 6:1 vorgeschlagen, und Behne macht auch Angaben zur Entnahme einwandfreier Proben. Wenn die Proben konserviert sind, so ist das Ammoniak vor der Polarisation mit Essigsäure zu neutralisieren. In einer weiteren Arbeit[6]) sagt E. R. Behne, daß die „Queensland"-Methode zur Polarisation der „Hawai"-Methode vorzuziehen ist, da sie eine geringere Fehlergrenze besitzt.

J. Dédek und L. Schwarz[7]) haben die von O. Spengler und C. Brendel[8]) ausgearbeitete Methode zur Kalkbestimmung in Zuckersäften mittels Seifenlösung als Mikromethode verwendet. Sie füllten 2 *ccm* Saft zu 10 *ccm* auf und gaben dann die Seifenlösung tropfenweise zu. Der Unterschied zwischen tropfenweiser und schneller Titra-

[1]) Ztschrft. Wirtschaftsgruppe Zucker-Ind. **87**, 245 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2605 (1937). — [2]) Int. Sugar-Journ. **39**, 304, 390 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 203 (1938). — [3]) Laboratory Manual for Queensland Sugar Mills, S. 88. — [4]) Methods of Chemical Control for cane Sugar faktories, S. 38. — [5]) Maxwell, Modern Milling, S. 380. — [6]) Proc. Queensland Soc. Sugar Cane Technologists **8**, 257 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2077 (1938). — [7]) Sucrerie belge **56**, 455 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2606 (1937). — [8]) Ztschrft. Ver. Deutsch. Zucker-Ind. **78**, 175 (1928).

tion wird in der Arbeit erläutert und ebenso sind in ihr die dem Seifenverbrauch entsprechenden Calciumoxydwerte von 0,007—0,740 *mg* tabellarisch zusammengestellt. Die Einstellung der Seifenlösung geschieht mit Calciumcarbonat, das in Salzsäure gelöst und durch Eindampfen in Calciumchlorid übergeführt wird.

Eine Schnellbestimmung von P_2O_5 in Zuckerrohrsäften gibt B. E. Beater[1]) an. Zu dem filtrierten Saft wird eine Lösung von Ammoniummolybdat und frisch bereiteter ZinnII-chloridlösung hinzugegeben und der Gehalt dann durch colorimetrischen Vergleich mit einer Standardlösung festgestellt.

Zur Bestimmung der Lösungsdauer von Würfeln schlägt K. Šandera[2]) vor, eine Durchschnittsprobe von zehn Würfeln anzuwenden. Šandera prüfte die Schwimm- und die Siebmethode, von denen die erstere etwas genauer ist. Bei letzterer soll man die Fallzeit des sechsten Würfels bestimmen.

Die Ursache von Vorgängen, die bei der colorimetrischen Bestimmung des schädlichen Amidstickstoffs in der Rübe beobachtet werden, hat P. Pavlas[3]) näher untersucht. Er kommt zu dem Schluß, daß sie nur der Wirkung des basischen Bleiacetats auf die stickstoffhaltigen Substanzen der Rübe zuzuschreiben sind. Die richtigste Amidzahl erhält man bei der heißen Digestion nach Staněk-Urban. Bei gefrorenen Rüben wurde mehr Amidstickstoff gefunden, was wohl auf einer enzymatischen Wirkung beruht.

Eine einfache Methode zur Bestimmung des nicht auslaugbaren Anteiles der Rübe und der süßen Schnitzel geben V. Staněk und P. Pavlas[4]) an. Man digeriert das doppelte Normalgewicht groben Rübenbreies mit 365,35 *ccm* Wasser ohne Bleiessigzusatz genau ½ Stde. bei 80—85°. Man läßt erkalten und seiht durch ein gewogenes Sieb ab. Im Filtrat führt man eine Leitfähigkeitsbestimmung aus, klärt dann mit trockenem Bleiacetat und polarisiert das Filtrat. Den abgepreßten Brei wägt man, trocknet ihn bei 100—105° und wägt wieder. Aus der Gewichtsabnahme bei der Trocknung und dem Zuckergehalt des erhaltenen Saftes wird die Menge der Marktrockensubstanz berechnet, wozu die Verfasser eine besondere Gleichung ausgearbeitet haben.

Ebenso beschreiben V. Staněk und P. Pavlas[4]) einen Apparat zur Digestion größerer Mengen Schnitzel. Dieser wird von der Firma Havelka und Mész in Prag hergestellt, und man erhält mit ihm Säfte, die einwandfreie Durchschnittswerte bei der Polarisation ergeben.

Nach M. Šimák[5]) ergaben die Pülpebestimmungen aus der

[1]) Proc. ann. Congr. South Africa Sugar Technologists, Assoc. **11**, 82 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2077 (1938). — [2]) Ztschrft. Zucker-Ind. Tschechoslowak. Rep. **62**, 153 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2638 (1938). — [3]) Ztschrft. Zucker-Ind. Tschechoslowak. Rep. **61**, 161 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 879 (1937). — [4]) Ztschrft. Zucker-Ind. Tschechoslowak. Rep. **62**, 357, 365 (1938); durch Chem. Zentrbl, **109**. II, 2039 (1938). — [5]) Ber. d. Tätigkeit d. Forsch.-Inst. f. Zucker-Ind. Böhmen, Mähren, Prag **43**, 101 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 710 (1941).

Praxis einer Campagne, daß die Menge der Pülpe in Schnitzeln, wie sie vom Transporteur in die Diffusion kommen, unter den üblichen Bedingungen um 2% herum beträgt. Bei durchweg gesunden Rüben sinkt sie auf 1,4%, sind holzige Rüben dabei, so steigt sie auf 2,8%. Sind beschädigte Messer vorhanden, so kann sie auch bis auf 3,7% ansteigen. Zur quantitativen Bestimmung der Pülpe empfiehlt sich das Sedimentierungsverfahren, da das gravimetrische sehr schwankende Werte gibt.

Zur Bestimmung der Proteine in Zuckerrübensäften nach der Methode von O. Folin und H. Wu[1]) haben J. Dédek und Dm. Ivancenko[2]) diese Methode dahin abgeändert, daß sie den mit Natriumwolframat erhaltenen und abzentrifugierten Niederschlag je 3mal mit 5 *ccm* Wasser überschichten, 15 Min. stehenlassen und ohne Aufrühren das Wasser abgießen. Dann wird nach Kjeldahl aufgeschlossen. Die geringste dabei nachweisbare Menge Stickstoff beträgt etwa 2 *mg* für 100 *ccm*. In der zweiten Arbeit zeigen die Verfasser, daß man beim Fällen mit Tannin und Barit höhere Werte erhält als nach der obigen Methode. Aus dem Unterschied zwischen beiden Methoden kann man den Grad des Abbaus verfolgen.

Zur Vermeidung von polarimetrischen Umrechnungen bei der Analyse von Zuckerprodukten schlägt D. Sidersky[3]) die Verwendung eines Kölbchens vor, das bei 81,35 *ccm* und 100 *ccm* markiert und zwischen 82—90° graduiert ist. Bei Diffusionssäften füllt man 81,35 *ccm* mit Bleiessig zu 100 *ccm* auf, bei Dünnsäften ebensoviel mit einigen Kubikzentimetern Bleiessig und Wasser. Die Polarisation ergibt dann, mit 0,2 multipliziert, den Gehalt an Saccharose. Bei Dicksäften, Füllmasse und Abläufen, bei denen man gewöhnlich eine Lösung von 20 Volum- oder Gewichtsprozenten anwendet, gibt die ebenso vorgenommene Polarisation direkt die Prozente Zucker an.

Zur polarimetrischen Bestimmung des Mannits in Naturprodukten gibt R. Salani[4]) folgende Arbeitsweise an: 40 *g* Melasse verdünnt man mit 200 *ccm* Wasser, gibt 8 *ccm* im Verhältnis 1:1 verdünnte Schwefelsäure hinzu und hydrolysiert 1 Stde. im siedenden Wasserbad. Man kühlt ab, neutralisiert mit konz. Baritlösung, füllt auf 300 *ccm* auf, filtriert, säuert 150 *ccm* des Filtrates an und vergärt sie mit Hefe. Dann klärt man mit Bleiacetat, filtriert und füllt zu 200 *ccm* auf. In 100 *ccm* Filtrat entfernt man den Alkohol durch Erhitzen, das überschüssige Blei durch Fällung mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff und letzteren wieder durch Erhitzen, füllt dann auf 100 *ccm* auf und pipettiert 40 *ccm* (entsprechend 4 *g* Substanz) in zwei Kölbchen. Diese polarisiert man ohne und nach Zusatz von 5 *ccm* 0,1 n-Natriummolybdatlösung und 50 *ccm* n-Schwefelsäure. [Nach M. Frèrejacque[5]) sollen nur 10 *ccm* n-Schwefelsäure genommen werden.] Sollte die Lösung eine grünlich-

[1]) Journ. of Biol. Chem. **38**, 81 (1919). — [2]) Ann. Fermentation **3**, 105, 110 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II 879 (1937). — [3]) Bull. Assoc. Chim. **54**, 905 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2638 (1938). — [4]) Ind. saccarif. ital. **30**, 16 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1465 (1937). — [5]) Compt. rend. **200**, 1410 (1935); vgl. diese Ztschrft. **114**, 431 (1938).

bläuliche Färbung annehmen, so läßt sich diese durch Zusatz von 1 Tropfen Permanganatlösung beseitigen. Für die Berechnung wird eine Formel angegeben.

Zur Vorherbestimmung der löslichen und unlöslichen Zucker in Diabetikermehlen und -brot bestimmt J. Kulman[1]) die Albuminoide getrennt und zieht diese vom Resultat der Zuckerbestimmung ab. Die unlöslichen Zucker werden dann nach der Methode von C. J. Lintner[2]) zur Bestimmung der Stärke ermittelt.

Da sich nach einer Arbeit von M. Borghi[3]) die durch die aktiven Bestandteile des Kakaos verursachten Fehler bei der quantitativen Bestimmung der vorhandenen Zuckerarten in Schokoladen bei keinem analytischen Verfahren vermeiden lassen, so schlägt Borghi vor, die Probe in warmem Wasser zu lösen, mit Calciumcarbonat zu neutralisieren und mit Bleiacetat zu klären. Die Saccharose bestimmt man dann nach Clerget[4]) und die Lactose nach der Methode von G. Bruhns[5]) jodometrisch.

Eine auf der Reduktion des Methylenblaus beruhende Methode zur volumetrischen Bestimmung der reduzierenden Substanzen, besonders der Saccharose und des Invertzuckers, in zuckerhaltigen Produkten hat I. M. Watnik[6]) ausgearbeitet.

Zur colorimetrischen Bestimmung der reduzierenden Zucker haben J. Dubourg und M. Goldstein[7]) die Methode von S. Stare[8]) dahin modifiziert, daß sie das auf einem Glasfilter gesammelte Kupferl-oxyd in 20 *ccm* eines Gemisches gleicher Raumteile Wasserstoffperoxyds von 12 Vol.-% und 20%igen Ammoniaks lösen, die Lösung auf 30 *ccm* auffüllen und in dieser das Kupfer photoelektrisch messen.

H. L. Wright[9]) gibt genaue Angaben bezüglich der anzuwendenden Mengenverhältnisse zur Invertzuckerbestimmung in Diffusions-, Dünn- und Dicksäften sowie in Melassen nach der Topfmethode von H. Main[10]) an. Der Arbeit sind auch die zur Berechnung nötigen Tabellen beigefügt.

Zur Saccharose- und Invertzuckerbestimmung in Weißzuckern gibt J. Zaleski[11]) an, daß man dabei zur Bestimmung der reduzierenden Zucker die Methode von A. Herzfeld bzw. Max Müller[12]) anwenden soll. Am besten ist die polarimetrische Bestimmung, doch

---

[1]) Chem. Listy **32**, 113 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 977 (1938). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **11**, 726 (1898). — [3]) Bull. off. Uffice int. Cacao Chocolat **8**, 167 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 977 (1938). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **22**, 583 (1883). — [5]) Vgl. auch diese Ztschrft. **109**, 224 (1937). — [6]) Sugar (russ.) **16**, 9 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 269 (1939). — [7]) Bull. Assoc. Chim. **55**, 543 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2197 (1938). — [8]) Vgl. diese Ztschrft. **105**, 69 (1936). — [9]) Int. Sugar-Journ. **39**, 268 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2606 (1937). — [10]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 52 (1934). — [11]) Gaz. Cukrownicza **81**, 417 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2638 (1938). — [12]) Vgl. diese Ztschrft. **54**, 432 (1915).

gibt die Herzfeld-Müllersche Probe bei Invertzuckergehalten von 1,2—2,44% richtige Werte. Zur Bestimmung beider Zucker in Kaffeekonserven bestimmt Zaleski den Gesamtzucker nach G. Bertrand und die reduzierenden Zucker nach O. Schrefeld[1]).

Bei der Untersuchung von Stärkesirup und technischem Stärkezucker auf Glucose, Maltose, Dextrin und Unvergärbares leistete nach F. Th. van Voorst[2]) die Methode von A. J. Kluyver[3]), verbunden mit der Arbeitsweise von N. Schoorl bzw. C. I. Kruisheer[4]), gute Dienste. Mit Saccharomyces cerevisiae oder Torula cremoris werden Saccharose, Glucose, Fructose und Maltose vergoren, durch Saccharomyces fragilis wieder Saccharose, Glucose, Fructose und Lactose. Die gefundenen Werte waren für Stärkesirup: Unvergärbares 9,5%, Glucose 22,5%, Maltose 20%; für Stärkezucker: Unvergärbares 5%, Glucose 63%, Maltose 4%.

O. P Lynowski und A. A. Srogiss[5]) bestimmen Fructose und Glucose in verschiedenen Nahrungsmitteln durch Oxydation der Zucker mit KaliumeisenIII-cyanid und durch jodometrische Rücktitration des unverbrauchten EisenIII-cyanids nach dem Ansäuern mit Essigsäure und nach Zugabe von Kaliumjodid.

K. L. Khanna und S. C. Sen[6]) fanden, daß die Titrationsmethode mit KaliumeisenIII-cyanid sich zu Serien-Invertzuckerbestimmungen eignet, wenn 2—3 *g* Bleisubacetat zur Klärung von 150 *ccm* Rohrsaft verwendet werden. Hier kann die Titration direkt im Filtrat ausgeführt werden.

Auf Grund von Untersuchungen über die Invertzuckerbestimmung nach N. Schoorl[7]) eignet sich diese Methode nach K. Xiezopolski und M. Cichocki[8]) bei Zuhilfenahme des Reagenses nach G. Luff[9]) und einer 0,02 n-Thiosulfatlösung bei der Untersuchung ungeklärter Lösungen.

Einen Beitrag zur Bestimmung der Lactose auf maßanalytischem Wege bringen G. Schwarz und R. Jarczynski[10]), wobei sie die Methode von H. C. Hagedorn und B. N. Jensen[11]) benutzen. Die angegebene Arbeitsweise ist folgende: Nach dem Enteiweißen der Flüssigkeit mit KaliumeisenII-cyanid und Zinksulfat neutralisiert man mit Sodalösung, filtriert die 1—20 *mg* Lactose enthaltende Lösung und setzt ihr eine mit Natriumcarbonat alkalisierte 0,05 n-KaliumeisenIII-cyanidlösung zu. Dann erhitzt man ½ Stde. im siedenden Wasserbad, läßt erkalten, setzt Kaliumjodid- und Zinksulfatlösung hinzu,

[1]) Ztschrft. Verein d. Deutsch. Zucker-Ind. **2**, 988 (1911). — [2]) Chem. Weekbl. **35**, 677 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1462 (1939). — [3]) Dissertation, Delft (1914). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **82**, 326 (1930). — [5]) Problems Nutrit. (russ.) **6**, 140 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3853 (1938). — [6]) Indian Journ. agric. Sci. **8**, 441 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 545 (1939). — [7]) Vgl. diese Ztschrft. **82**, 101 (1930). — [8]) Gaz. Cukrownicza **83**, 88 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1270 (1939). — [9]) Vgl. diese Ztschrft. **82**, 101 (1930). — [10]) Deutsche Molkereiztg. **59**, 1635 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1092 (1939). — [11]) Vgl. diese Ztschrft. **68**, 317 (1926).

säuert mit Essigsäure an und titriert das Jod mit einer 0,05 n-Thiosulfatlösung zurück. Die Werte werden nach der von H. Gohr[1]) gegebenen Tabelle berechnet.

E. Afferni[2]) bestimmte die Wirksamkeit einiger Invertasen des Handels nach der von W. R. Johnston, S. Redfern und G. E. Miller[3]) angegebenen Arbeitsweise, wobei sehr gut übereinstimmende Werte erhalten wurden.

R. Fink und R. Lechner[4]) bestimmen den reduzierenden Zucker bei der Gewinnung und Weiterverarbeitung von Holzzucker nach der Methode von Kjeldahl-Bertrand durch Titration des abgeschiedenen KupferI-oxyds mit Permanganat und bringen in der Arbeit eine Tabelle für das Verhältnis zwischen den Milligrammen Kupfer und Glucose. W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius. R. Fresenius.

Seifenanalyse. Ausgewählte Kapitel aus der physikalisch-chemischen Seifenanalyse erörtert H. Flammer[5]). Der Verfasser bespricht zuerst das Stalagmometer[6]) zur Messung der dynamischen Oberflächenspannung, ferner die Oberflächenspannungswaage zur Messung der statischen Oberflächenspannung, die Bestimmung des p_H-Wertes und der Schaumkraft einer Seifenlösung, worüber E. L. Lederer[7]) theoretische Grundlagen mitgeteilt und einen Apparat[8]) angegeben hat.

Über die Bestimmung des freien Alkalis in Seifen gibt H. Peters[9]) folgende Vorschriften. Bestimmung des gesamten freien Alkalis: Man erhitzt 100 *ccm* umdestillierten Methanols von 94,7 Vol.-% in einem 400 *ccm*-Kolben zum Kochen, gibt 0,5 *ccm* einer alkoholischen 0,5%igen Phenolphthaleinlösung hinzu, läßt auf 70° C abkühlen und neutralisiert bei dieser Temperatur mit alkoholischer 0,1 n-Kalilauge, gibt dann 10 *g* fein geschabte Seife hinzu und löst rasch durch Erwärmen. Sobald die Seife gelöst ist, gibt man 3 *ccm* n-Schwefelsäure zu und kocht auf dem Wasserbad 10 Min. lang. Ist die Lösung farblos, so kühlt man auf 70° C ab und titriert mit n-Natronlauge, bis die Rosafarbe wieder erscheint. Sollte nach dem Kochen die Lösung rosa erscheinen, so gibt man eine weitere Menge Säure zu, erhitzt wieder zum Kochen und titriert wie oben. Die Schwefelsäure muß in einem Über-

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **83**, 71 (1931). — [2]) Ind. saccarif. ital. **30**, 286 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4339 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **109**, 151 (1937). — [4]) Ztschrft. f. Spiritus-Ind. **62**, 235 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3205 (1939) — [5]) Fette und Seifen **45**, 133 (1938). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **55**, 138 (1916). — [7]) Fettchem. Umschau **40**, 69 (1933); vgl. diese Ztschrft. **104**, 145 (1936). — [8]) Seifensieder-Ztg. **63**, 331 (1936); vgl. diese Ztschrft. **117**, 449 (1939). — [9]) Textil Colorist **59**, 319 (1937).

schuß von wenigstens 1 *ccm* vorhanden sein. Die Übereinstimmung von Parallelversuchen ist sehr befriedigend. — Bestimmung des freien Alkalihydroxydes in Seife: Das Gesamtalkali schließt sowohl die Hydroxyde als auch die Carbonate von Natrium und Kalium ein und man muß zuweilen alle diese Einzelwerte bestimmen. Wenn der für Na_2O gefundene Wert unter 0,4% liegt, so schlägt der Verfasser folgende Methode vor: Man kocht 100 *ccm* Methanol wie oben, um das Kohlendioxyd auszutreiben, gibt 0,5 *ccm* einer alkoholischen 0,5%igen Phenolphthaleinlösung zu und neutralisiert mit Säure oder Alkali bei 70° C, gibt 10 *g* fein geschabte oder gepulverte Seife hinzu und erhitzt zum Lösen, kühlt wieder auf 70° C ab und titriert bei dieser Temperatur mit 0,1 n-Schwefelsäure. Wenn dagegen die Menge des gesamten freien Alkalis über 0,4% beträgt, so ändert man das Verfahren wie folgt ab: Man löst 10 *g* der Seife in 100 *ccm* neutralem Alkohol, dem vorher 0,5 *ccm* 0,5%iger Phenolphthaleinlösung zugesetzt waren, gibt 5 *ccm* heißer, neutraler 10%iger wäßriger Bariumchloridlösung in dünnem Strahl zu, mischt sorgfältig und titriert mit 0,1 n-Salzsäure bei 70° C, bis Rosafärbung auftritt. — Die Methode hat bei Parallelversuchen unter Zusatz gemessener Ätznatronmengen zu Seifen sehr gute, übereinstimmende Ergebnisse geliefert. Man drückt die Ergebnisse stets als Na_2O aus, was sowohl für Carbonat als auch für Hydroxyd bequem ist. Hat man dann das gesamte freie Alkali und das kaustische Alkali gefunden, so errechnet sich das Carbonat aus der Differenz. K. Fresenius.

Analysenschnellverfahren zur Bestimmung der Tonerde im Portlandzement. Der Verein Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten[1]) hat vor einigen Jahren ein Preisausschreiben veranstaltet, „um eine in der Silicatanalyse bestehende Lücke zu schließen". Es handelt sich um ein Analysenschnellverfahren zur Bestimmung der Tonerde im Portlandzement. Über das Ergebnis der Preisausschreibung ist jetzt berichtet worden. Eine Methode, die den bisher angewendeten Verfahren weit überlegen gewesen wäre, die also gegenüber den bisher bekannten Methoden einen wesentlichen Fortschritt bedeutet hätte, befindet sich nicht unter den eingelaufenen Arbeiten. Es ist aber doch eine Reihe wertvoller Arbeiten eingegangen, die mit Preisen ausgezeichnet worden sind. Das Preisgericht hat den ausgesetzten Preis zu gleichen Teilen geteilt und folgende Arbeiten prämiiert: „Analysenschnellverfahren zur direkten Bestimmung der Tonerde, des Eisenoxyds und des Titanoxyds im Zement" von W. Seidel, Freiburg i. B.; „Die Spektralanalysenbestimmung von Tonerde im Zement" von J. Wortmann, Finow (Mark) und schließlich „Analysenschnellverfahren zur Bestimmung der Tonerde im Zement" von M. Zimmermann, Leverkusen-Wiesdorf.

Über die Arbeiten selbst, die in der Zeitschrift „Zement" zum Abdruck gelangen, wird an dieser Stelle zu gegebener Zeit berichtet.

R. Fresenius.

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **113**, 304 (1938).

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

Edith Nadler.

Die Bestimmung von Cumarin und Melilotsäure mit Hilfe einer schnellen Mikromethode in Melilotussamen und grünen Pflanzen haben W. L. Roberts und K. P. Link[1]) beschrieben. Diese Methode benötigt eine kleinere Menge an Untersuchungsmaterial als die früheren Untersuchungsverfahren, außerdem sieht sie eine Inkubationszeit vor, die deshalb von Bedeutung ist, da sonst gebundenes Cumarin (glucosidisch oder in sonstiger Art) nicht bestimmt werden würde; da aber die Mengen an freiem bzw. gebundenem Cumarin in grünem Material oder in trockenen Samen sehr stark variieren, ist dies von Bedeutung.

Die Arbeitsweise ist folgende: Man läßt eine Probe des feingemahlenen Samens bzw. Scheibchen der grünen Pflanze (ungefähr 1—6 *mg* Trockengewicht) zunächst bei 40° C 1 Stde. stehen und löst hierauf das Cumarin und verwandte Substanzen durch Verreiben mit wenig Alkohol und dann mit peroxydfreiem Äther heraus. Aus dem abfiltrierten Extrakt verdampft man den Äther, füllt mit 0,05 n-Schwefelsäure auf und erwärmt auf 85°. Nach dem Abkühlen und Filtrieren erhält man eine klare Flüssigkeit, die man direkt mit diazotiertem p-Nitranilin zur Farbentwicklung[2]) behandeln kann. Zur Bestimmung der Melilotsäure behandelt man einen aliquoten Teil obiger Lösung bei 85° mit Alkali, säuert nach dem Abkühlen an, sodaß der Cumarinring geschlossen wird, und entwickelt nun die Farbe. Die Summe Cumarin und Melilotsäure wird in der Weise ermittelt, daß man einen aliquoten Teil obiger Lösung nur bei 85° mit Alkali behandelt und ohne Ansäuern direkt colorimetriert; der Cumaringehalt errechnet sich aus der Differenz.

Die zum Colorimetrieren verwendete Apparatur gibt Abb. 20 (S. 239) wieder. Die zwei Standardröhrchen werden durch halbkreisförmige Klammern gehalten. Die Röhrchen stehen auf Glas und werden durch weiße Pappe vor horizontalem Licht geschützt; durch eine reflektierende Platte wird das Licht durch die Röhrchen gelenkt, die Färbung wird an einem über den Röhrchen befestigten Spiegel verglichen.

Ferner findet eine Filtriervorrichtung Anwendung, die aus einem Absaugreagensglas besteht, in das man ein zweites Reagensglas eingeführt hat. Das Abflußrohr des Filtertrichters reicht in dieses zweite Reagensglas hinein.

Als Inkubationsröhrchen dienen kleine Reagensgläser, die man mittels selbstgefertigter Pistille aus einem Glasstab durch einen Korkstopfen versorgt.

Als Reagens findet eine Diazoniumsalzlösung Verwendung, die folgendermaßen hergestellt wird:

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 438 (1937). — [2]) W. L. Roberts und K. P. Link, Journ. of Biol. Chem. **119**, 269 (1937). — T. M. Stevenson und J. S. Clayton, Can. Journ. Research **14**, 1536 (1936).

Lösung A wird erhalten durch Lösen von 3,5 *g* p-Nitroanilin in 45 *ccm* 37%iger Salzsäure, Auffüllen mit Wasser auf 500 *ccm* und Filtrieren. Im verschlossenen Glas hält sich die Lösung lange.

Lösung B erhält man durch Lösen von 5 *g* Natriumnitrit in 100 *ccm* Wasser; diese Lösung muß häufig erneuert werden.

Man vermischt nun 3 *ccm* der Lösung A mit 3 *ccm* der Lösung B (beide Lösungen müssen sorgfältig gekühlt sein!) in einer ebenfalls eisgekühlten Flasche, kühlt neuerlich 5 Min., fügt nun noch 12 *ccm* der Lösung B hinzu, mischt, kühlt wieder 5 Min., füllt mit Eiswasser auf 100 *ccm* auf und läßt vor dem Gebrauch noch mindestens 15 Min. in Eiswasser stehen. (Die Lösung ist in Eiswasser 24 Stdn. haltbar.)

Die Standardlösung wird so hergestellt, daß man ansteigende Mengen einer Standard-Cumarinlösung, die in 1 *ccm* 4 γ Cumarin enthält, in

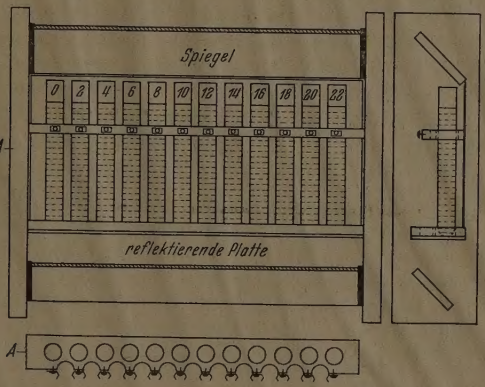


Abb. 20.

12 Teströhrchen füllt, also von 0—22 γ; dann gibt man in jedes Röhrchen 1 *ccm* 1%iger Natriumcarbonatlösung und etwa 6 *ccm* Wasser; hierauf mischt man durch, stellt 5 Min. in ein Wasserbad bei 85° ein, kühlt ab und fügt tropfenweise 1 *ccm* Diazoniumsalzlösung hinzu. Dann füllt man auf das entsprechende Volumen auf und stellt in das Colorimeter ein. Diese Standards sollen täglich erneuert werden.

Zur Ausführung der Analyse werden 4 *mg* feingemahlener Samen eingewogen oder einige Scheibchen des grünen Materials, das man am besten vor der Blüte entnimmt. Bei grünem Material muß man das Trockengewicht der Substanz durch Trocknen bei 105° ermitteln. Diese Einwagen vermischt man mit Quarzsand und 0,1 *ccm* Wasser im Inkubationsröhrchen und verschließt das Röhrchen. Nach 1stündigem Stehen bei 40° werden 4 Tropfen Äthylalkohol und 1 *ccm* Äther unter jeweiligem Durchmischen hinzugefügt. Dann wird in das 10 *ccm*-Röhrchen filtriert (der Trichter muß mit Filterpapier und Asbest ausgestattet sein!) und die Behandlung mit Alkohol und Äther noch 3mal wiederholt. Das

Volumen soll samt Waschäther 4 *ccm* betragen. Der Äther wird nun bei 45° vorsichtig verjagt, der Rückstand im Röhrchen mit 0,05 n-Schwefelsäure auf 10 *ccm* aufgefüllt und nach dem Mischen auf 70° erwärmt. Dann wird geschüttelt und auf ein neues Filter abgesaugt. Von der erhaltenen wasserklaren Lösung nimmt man zur Bestimmung der Melilotsäure (A) 4 *ccm* in ein Röhrchen, fügt 1 *ccm* 0,5 n-Natronlauge hinzu, mischt, erhitzt 5 Min. aut 85°, kühlt auf Zimmertemperatur ab, fügt 1 *ccm* 0,5 n-Schwefelsäure hinzu, mischt und läßt mindestens 10 Min. stehen. Dann fügt man 1 *ccm* der Diazoniumsalzlösung hinzu, mischt, gibt tropfenweise 0,5 *ccm* 0,5 n-Natronlauge unter Umschütteln nach jedem Tropfen zu, füllt auf und vergleicht sofort mit dem Cumarinstandard.

Zur Bestimmung von Cumarin und Melilotsäure (B) verfährt man folgendermaßen: 1—4 *ccm* obiger Lösung werden im Vergleichsröhrchen mit 0,05 n-Schwefelsäure versetzt, um 4 *ccm* voll zu machen; dann kommt 1 *ccm* 7%iger Natriumcarbonatlösung hinzu, man mischt, erwärmt 5 Min. auf 85° und kühlt wieder ab. Jetzt fügt man tropfenweise unter stetem Mischen 1 *ccm* der Diazoniumsalzlösung hinzu, füllt auf und vergleicht mit dem Cumarinstandard. Die Berechnung erfolgt nach den Gleichungen: Melilotsäure $= A \times 0{,}9$, Cumarin $= B - A$.

Als Schnellmethode zur Bestimmung der annähernden Cumarinmenge wird folgendes Vorgehen empfohlen:

1 *g* gemahlenen Samens oder grünen Gewebes eines Blattes nahe der Spitze der Pflanze wird in der bereits angegebenen Weise extrahiert; nach dem Verdampfen des Äthers werden genau 3 *ccm* 0,05 n-Schwefelsäure hinzugefügt; man erwärmt, schüttelt und filtriert in ein Vergleichsröhrchen. Nun wäscht man mit 1 *ccm* 0,05 n-Schwefelsäure und entwickelt die Farbe nach B. Die beobachteten Gamma geben, durch 10 dividiert, die Prozente Cumarin + Melilotsäure. Edith Nadler.

Seite

Honig und Kunsthonig (H. Jesser und E. Thomae. J. Großfeld. A. Auzinger. C. Griebel und G. Heß. E. Becker und R. F. Kardos. R. F. Kardos) 215
Pektin und Cellulosederivate (A. G. Olsen, R. F. Stuewer, E. R. Fehlberg und N. M. Beach. G. Savini und S. Gianferrara. C. Griebel. C. Carrez. J. Großfeld) 217
Essig (O. Noetzel. R. Jungkunz. C. Monikovskis) 218
Stärke und Zucker (J. Terrier. I. M. Kolthoff. Th. v. Fellenberg) 220
Bestimmung kleiner Kupfer- und Bleimengen in Nahrungsmitteln (M. S. Sacharjewski) 221
Jodometrische Zinkbestimmung in Nahrungsmitteln (A. G. Bossin und S. S. Iofan) 221
Nachweis von Sudanrot in Lebensmitteln (J. Großfeld) 221
Schwefelgehalt von Lebensmitteln (J. Großfeld) 221
Bestimmung von Citronensäure (A. Fiala) 222
Calorienwert und chemische Zusammensetzung von Nahrungsmitteln (B. O. Ljubin) 223
Reaktionen der Mehle der echten Kastanie und der Roßkastanie (P. Torti) 223
Bewertung von Güte, Reifungs-und Alterungsvorgängen bei Lebensmitteln (F. Kiermeier) 223
Mikro-Kjeldahlbestimmung in Lebensmitteln (O. Steiner) . . . 224
Bestimmung der schwefligen Säure in Süßmosten (Ch. Schätzlein) 224
Berechnung des Stärkesirups nach Juckenack (J. Großfeld) . . 224
Kupferbestimmung in Konserven (S. M. Nemetz) 224
Solaninhaltige Kartoffeln (Th. v. Fellenberg) 225
Schnellbestimmung von Chloroform in Luft (K. Beyer) 225
Bestimmung der festen Stoffe in Citronensäften (T. V. Stevens und W. E. Baier) 225
Anwendung der chromatographischen Adsorptionsanalyse auf Lebensmittel (P. Balavoine) 225
Lebensmittelfarbstoffe (A. Taub und M. de J. Ortega y Canet. L. v. Cholnoky. A. W. Turner und V. Conquest. H. Thaler und K. E. Schulte. I. N. Koslov) 225
Großzahlforschung in der Lebensmittelchemie (A. Beckel) . . . 227
Aschebestimmung (H. J. Wichmann. W. C. Heraeus G. m. b. H. G. Bauer) 227
Bestimmung von Chloriden in Nahrungsmitteln (G. E. Grattan und A. Potvin) 227
Fruchtsäftgehalt in Tafelgetränken (H. Mohler, W. Hämmerle und J. Hartnagel) 228
Identifizierung von Geschmacksstoffen in Handelsprodukten (J. B. Wilson. J. B. Wilson und G. L. Keenan) 228
Bestimmung von Riboflavin in Nahrungsmitteln (A. Z. Hodson und L. C. Norris) 229
Qualitätskontrolle von Lebensmitteln (B. E. Proctor und D. G. Greenlie) 229
Bestimmung von Stickstoff in Sojabohnenmehl und Rapssamenkuchen (K. Nakajima und M. Ikeda) 229
Zucker (O. Spengler, K. Zablinsky und A. Wolf. D. Lever und M. Mazumder. M. Catenacci. H. C. S. de Whalley. K. A. N. Rao und G. N. Gupta. M. Werkenthin. J. Zamaron. O. Spengler, St. Böttger und A. Höfer. E. R. Behne. J. Dédek und L. Schwarz. O. Spengler und C. Brendel. B. E. Beater. K. Šandera. P. Pavlas. V. Staněk und P. Pavlas. M. Šimák. O. Folin und H. Wu. J. Dédek und Dm. Ivancenko. D. Sidersky. R. Salani. J. Kulman. M. Borghi. I. M. Watnik. J. Dubourg und M. Goldstein. H. L. Wright. J. Zaleski. O. Schrefeld. F. Th. van Voorst. A. J. Kluyver. O. P.

Fortsetzung IV. Umschlagseite.

Seite

Lynovski und A. A. Srogiss. K. L. Khanna und S. C. Sen. K. Xiezopolski und M. Cichocki. G. Schwarz und R. Jarczynski. E. Afferni. R. Fink und R. Lechner) 230

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Seifenanalyse (H. Flammer. H. Peters) 236

Bestimmung der Tonerde im Portlandzement (Verein Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten. W. Seidel. J. Wortmann. M. Zimmermann) 237

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Bestimmung von Cumarin und Melilotsäure (W. L. Roberts und K. P. Link. T. M. Stevenson und J. S. Clayton) [mit 1 Abbildung] 238

Redaktion geschlossen am 19. Januar 1943.

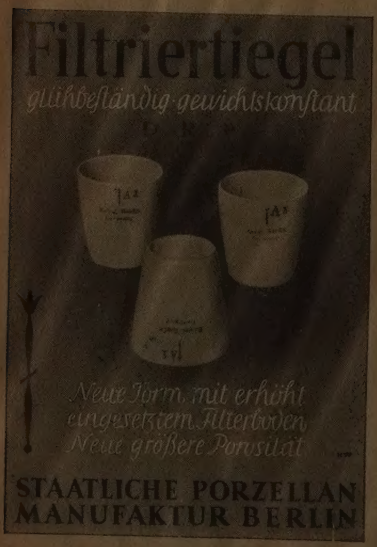
Der Redaktion sind ferner folgende Originalabhandlungen zugegangen:

Wanag, G., Nachweis aromatischer Nitroverbindungen mit Bindon (eingel. 28. 12. 42).

Holleck, L., Die polarographische Bestimmung des Ytterbiums in Gemischen seltener Erden (eingel. 30. 12. 42).

Castiglioni, A., Gravimetrische Bestimmung von Ferri- neben Ferrocyanid-Ionen (eingel. 6. 1. 43).

Castiglioni, A., Nachweis von Bleitetraäthyl (eingel. 6. 1. 43).



Heraeus

QUARZGLAS GESELLSCHAFT M.B.H.

HANAU

Älteste Quarzglasschmelze Deutschlands

ROTOSIL

das undurchsichtige Quarzglas für die Industrie

Säurefest, hitze- u. temperaturwechselbeständig, vollkommen poren- und blasenfreie Innenschicht, größtmögliche Haltbarkeit

GERÄTE UND ROHRE AUS ROTOSIL

für die chemische und elektrotechnische Industrie

Verantwortlich f. d. Textteil: Dr. R. Fresenius, Wiesbaden; f. d. Anzeigenteil: Albert Meyer, Berlin-Steglitz, Kühlebornweg 5. Pl. 3. Druck von Carl Ritter & Co., Wiesbaden. Verlag von J. F. Bergmann, München. Printed in Germany.